ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN,
VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

ZEHNTER BAND

MIT DEM BILDNIS VON JEREMIAS BENJAMIN RICHTER

UND 59 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1892.



Inhalt des zehnten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 29. Juli 1892.

Heft 2.

Ausgegeben am 16. August 1892.

Heft 3.

Ausgegeben am 20. September 1892.

Heft 4.

Ausgegeben am 18. Oktober 1892.

Heft 5.

Ausgegeben am 22. November 1892.

Seite

Heft 6.

Ausgegeben am 23. Dezember 1892.

Über die Beziehungen zwischen der Konfiguration und den Affinitätsgrössen stereoisomerer Stickstoffverbindungen.

Von

A. Hantzsch und **A. Miolati.**

(Mit 2 Textfiguren.)

Die Stereochemie[1]) befasst sich mit denjenigen Erscheinungen, welche auf verschiedene räumliche Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls zurückzuführen sind, wobei es sich natürlich zuerst um die relative und nicht um die absolute Entfernung, also vorläufig nur um Symmetrieverhältnisse handelt.

Stereoisomerie bedeutet danach die Verschiedenheit von Substanzen gleicher Konstitution (Struktur) infolge von Verschiedenheit ihrer Konfiguration.

Stereoisomerie ist bekanntlich zunächst an Kohlenstoffverbindungen aufgefunden worden — und zwar in zwei verschiedenen Formen:

1. Optische Isomerie — bei Verbindungen von der Form $CR_1 R_2 R_3 R_4$ mit einem sogen. asymmetrischen Kohlenstoffatom (Pasteur, van't Hoff, le Bel).

2. Geometrische Isomerie — bei Verbindungen von der Form $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}$, also mit sogen. Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen (van't Hoff, Herrmann, Wislicenus), entsprechend den Konfigurationen

$$\begin{matrix} R_1 - C - R_2 \\ \| \\ R_3 - C - R_4 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} R_1 - C - R_2 \\ \| \\ R_4 - C - R_3 \end{matrix}.$$

Diesen beiden Gruppen stereoisomerer Kohlenstoffverbindungen entsprechen völlig zwei Gruppen stereoisomerer Stickstoffverbindungen:

---

[1]) Da in dieser Zeitschrift über Theorie und Verhalten stereoisomerer Stickstoffverbindungen nicht referiert worden ist, so bedarf es zur Orientierung über dieses Gebiet einer, wenn auch möglichst kurz gefassten, Einleitung.

1. Die in jüngster Zeit entdeckten optisch-isomeren Stickstoffverbindungen (Ammoniumsalze) von der Form $NR_1 R_2 R_3 R_4 X$ mit einem asymmetrischen Stickstoffatom (le Bel[1]).

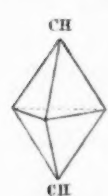
2. Die bereits vor den ersteren als solche erkannten geometrisch-isomeren Stickstoffverbindungen von der Form $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! C = N - R_3$, also mit sogen. Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, entsprechend den Konfigurationen

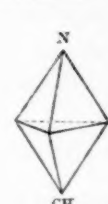
$$\begin{matrix} R_1 - C - R_2 \\ \| \\ R_3 - N \end{matrix} \qquad \text{und} \qquad \begin{matrix} R_1 - C - R_2 \\ \| \\ N - R_3 \end{matrix}$$

und in dieser Hinsicht durchaus analog den geometrisch-isomeren Kohlenstoffverbindungen (Hantzsch und Werner).

Der innere Zusammenhang zwischen ihnen und den geometrisch-isomeren Kohlenstoffverbindungen ergiebt sich aus folgender Ableitung:

Das dreiwertige Stickstoffatom $(N)^{III}$ vermag den dreiwertigen Kohlenstoffrest $(CH)^{III}$ bez. $(CR)^{III}$ in vielen Fällen zu ersetzen. So entspricht dem Acetylen $CH \equiv CH$ die Blausäure $CH \equiv N$, dem Benzol $(CH)_6$ das Pyridin $(CH)_5 N$ u. s. w. Macht man nun die übliche — obgleich durchaus weder notwendige, noch berechtigte[2]) — Annahme gesonderter Valenzeinheiten als gerichteter Einzelkräfte, macht man also für das Kohlenstoffatom die Annahme von vier nach den Ecken eines Tetraëders hin gerichteten Valenzeinheiten, so müssen in denjenigen Verbindungen, in welchen eine Methingruppe $(CH)^{III}$ bez. $(CR)^{III}$ durch N^{III}, also drei Kohlenstoff- durch drei Stickstoffvalenzen vertreten werden, diese drei Stickstoffvalenzen ebenfalls nicht in einer Ebene liegen. Die drei Valenzeinheiten des Stickstoffatomes sind also bei gewissen Stickstoffverbindungen nach den Ecken eines Tetraëders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird.





Bei den Verbindungen der Typen $X \equiv CH$ bez. $X \equiv N$, also mit sogen. dreifachen Bindungen, kann natürlich Stereoisomerie, d. i. Verschiedenheit der Konfiguration nicht bestehen. Allein die Parallele lässt sich auch zwischen den Körpern mit sogen. Doppelbindung ziehen.

---

[1]) Compt. rend. **112**, 724.

[2]) A. Werner, Zur Theorie der Affinität und Valenz. Vierteljahrsschr. der Züricher naturforsch. Gesellsch. Bd. 36.

Man kann in den Körpern mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$ ebenfalls eine beliebige Gruppe (CR) durch N ersetzt denken; alsdann resultieren die Körper mit Doppelbindung zwischen Kohlen- und Stickstoff $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=NR_3$, und wie die ersteren, so werden auch diese letzteren in zwei stereoisomeren Konfigurationen auftreten können; die dritte, an R_3 gebundene Stickstoffvalenz liegt alsdann mit den beiden ersten, an Kohlenstoff gebundenen nicht in einer Ebene, und je nachdem sie dem einen oder anderen der an Kohlenstoff gebundenen Radikale R_1 und R_2 benachbart ist, ergeben sich die Konfigurationen

$$\begin{matrix}R_1.C.R_2\\ \quad\| \\ R_3.N\quad\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}R_1.C.R_2\\ \quad\| \\ \quad N.R_3.\end{matrix}$$

Nur zur Vervollständigung der Parallele werde beiläufig noch bemerkt, dass optische Isomerie bei asymmetrischen Ammoniakderivaten $NR_1R_2R_3$ nicht wie bei den optisch-isomeren asymmetrischen Methanderivaten $CR_1R_2R_3R_4$ beobachtet ist, und auch nicht beobachtet werden kann, weil derartige Moleküle nur stabil sein können, wenn die drei an Stickstoff gebundenen Radikale mit dem Stickstoffatom selbst in einer Ebene liegen[1]) — dass aber dafür die optische Isomerie bei asymmetrischen Ammoniumverbindungen $NXR_1R_2R_3R_4$ der optischen Isomerie bei asymmetrischen Methanderivaten $CR_1R_2R_3R_4$ insofern entspricht, als man sich das vierwertige Kohlenstoffatom C^{IV} durch den vierwertigen Rest $(N^{V}X)^{IV}$ ersetzt denken kann.

An dieser Stelle handelt es sich ausschliesslich um geometrisch-isomere Stickstoffverbindungen. Von denselben ist bisher nur eine einzige Gruppe gut bekannt, diese aber auch vollständiger studiert, als irgend eine andere Klasse von Stereoisomeren:

Verbindungen, in denen das an Stickstoff gebundene Radikal den Wasserrest bedeutet, sind die asymmetrischen Oxime $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=N-OH$, welche auch als Derivate des Hydroxylamins H_2N-OH betrachtet werden können, in welchen die zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwertiges Aldehyd- oder Ketonradikal ersetzt ist.

Die asymmetrischen Oxime bestehen also — bei günstiger Beschaffenheit der Radikale R_1 und R_2 — in den beiden Konfigurationen

$$\begin{matrix}R_1-C-R_2\\ \quad\| \\ HO-N\quad\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}R_1-C-R_2\\ \quad\| \\ \quad N-OH.\end{matrix}$$

[1]) S. die vorher citierte Abhandlung von A. Werner. S. 32.

Ihre Konfiguration lässt sich auf Grund des stereochemischen Prinzips der intramolekularen Reaktion räumlicher benachbarter Gruppen bestimmen, was an einem Beispiel erläutert werde:

Von den zwei stereoisomeren, aus Aldehyden und Hydroxylamin gebildeten Aldoximen $\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\!\!>C=N-OH$ zerfallen die einen sehr leicht (besonders in Form ihrer Acetate $\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\!\!>C=N.OCO.CH_3$) in Nitrile $R-C\equiv N$ und Wasser (bez. Essigsäure), die anderen dagegen nicht. Man hat daher anzunehmen, dass in den ersteren die als Wasser austretenden Gruppen H und OH einander räumlich benachbart, in den letzteren voneinander entfernt sind im Sinne der Konfigurationen und Bezeichnungen:

$$\begin{matrix} R-C-H \\ \| \\ N-OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} R-C-H \\ \| \\ HO-N \end{matrix}$$

Synaldoxim Anti-Aldoxim.

In der Regel ist von diesen Stereoisomeren, wie auch allgemein, unter bestimmten Bedingungen eines das stabile und eines das labile, d. i. dieses vermag in jenes mehr oder minder leicht überzugehen. Ebenso begreiflich ist es aber auch, dass bei Änderung der Bedingungen sich die Stabilitätsverhältnisse geradezu umkehren können; so ist z. B. meist die in saurer Lösung begünstigte Konfiguration in alkalischer Lösung unbegünstigt und umgekehrt.

Bisweilen, ja in vielen Fällen, bestehen asymmetrische Oxime nur in einer einzigen Form, zeigen also keine Stereoisomerie. Aber auch dann lässt sich aus dem Verhalten dieser Form ableiten, dass sie einer der beiden möglichen Konfigurationen entspricht. Dies bedeutet natürlich, dass diese eine Konfiguration unendlich stabil ist gegenüber der zweiten, formell zwar denkbaren, aber thatsächlich nicht existenzfähigen, also unendlich labilen. Derartige Erscheinungen sind jedenfalls auf bestimmte, wenn auch im einzelnen noch unbekannte Lagerungsverhältnisse der Atomgruppen innerhalb des Moleküles zurückzuführen. Die Konfiguration ist, wie zu erwarten, mehr oder minder abhängig von der Konstitution.

So zum Beispiel sind die Oxime von der speziellen Strukturformel $\begin{matrix} CH_3 \\ R \end{matrix}\!\!>C=N.OH$ bisher nicht in den beiden denkbaren Raumformeln

$$\begin{matrix} CH_3-C-R \\ \| \\ HO-N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3-C-R \\ \| \\ N-OH, \end{matrix}$$

bekannt, sondern nur in der letzteren Konfiguration; der Grubengasrest übt also — aus noch unbekanntem Grunde — in derartigen Molekülen eine so geringe Anziehung auf den Wasserrest aus, dass sie durch die Wirkung des anderen Radikales stets überkompensiert wird.

Wie die Konstitution, so wird natürlich auch die Konfiguration einen mehr oder minder grossen Einfluss auf gewisse Eigenschaften stereoisomerer Verbindungen haben. Die Untersuchung über die Abhängigkeit physikalischer und chemischer Konstanten der asymmetrischen Oxime haben wir begonnen mit der Ermittlung ihrer Affinitätsgrössen durch Bestimmung ihrer Leitfähigkeit nach Ostwalds Methode.

Wenn Ostwald gezeigt hat, dass die Affinitätskonstanten abhängig sind nicht nur von der Natur und Zusammensetzung der Stoffe, sondern daneben auch noch im höchsten Grade von ihrer Konstitution, dass sie also eine Eigenschaft von eminent konstitutiver Beschaffenheit darstellen, so ist gerade auch nach Ostwalds Entwicklungen in dem Worte „Konstitution" zugleich der Begriff der „Konfiguration" enthalten; es wird ausgesprochen und an Beispielen nachgewiesen, dass die intramolekularen Einflüsse der Atome auf die Affinitätskonstanten Funktionen ihrer räumlichen Entfernungen sind.

Ein Versuch, diese Beziehungen bei Molekülen, deren relative räumliche Lagerung wenigstens teilweise bekannt ist, genauer zu verfolgen, liegt hier vor; wie zu erwarten, sind die obigen Entwicklungen nur bestätigt worden. Es konnte bei der Empfindlichkeit der Affinitätskonstante für die Konfiguration sogar in einigen Fällen der freiwillige Übergang des einen Stereoisomeren in das andere schrittweise verfolgt und in anderen Fällen die bisher noch nicht bestimmte Konfiguration umgekehrt aus dem Leitvermögen ermittelt werden.

Die Versuche wurden mit dem von Ostwald[1]) angegebenen Apparate und, wo nichts besonderes angegeben ist, bei einer Temperatur von 25° ausgeführt.

Bei den Citationen schon früher gemessener Säuren bedeutet

(W. O.) gemessen durch W. Ostwald, diese Zeitschrift **3**, 170, 241, 369,
(G. B.) „ „ G. Bethmann „ „ **5**, 5,
(R. B.) „ „ R. Bader „ „ **6**, 289.

Die untersuchten Substanzen — sämtlich Karbonsäuren von Oximen — wurden, soweit möglich, direkt genau abgewogen, im bestimmten Volum Wasser gelöst und zur Kontrolle mit Barytwasser titriert.

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 561.

Die Untersuchung behandelt zuerst die Monoximidosäuren mit den drei Untergruppen der α-, β- und γ-Oximidosäuren und mit Anfügung der wenig zahlreichen Oximidodikarbonsäuren (Oximidobernsteinsäuren) und ihrer Derivate; sodann die Dioximidosäuren, von welchen ausschliesslich solche mit Nachbarschaft der Oximradikale, also Glyoximkarbonsäuren, bestehen. Auch hier wird mit den stereoisomeren Monokarbonsäuren von der Formel $R.CNOH.CNOH.COOH$ begonnen und mit den stereoisomeren Dikarbonsäuren von der Formel $COOH.CNOH.CNOH.COOH$ geschlossen.

I. Monoximidosäuren.

a) α-Oximidosäuren (Oximidofettsäuren).

Die eigentlichen Alkylketoximkarbonsäuren $C_nH_{2n+1}.CNOH.COOH$ bestehen, entsprechend der bereits oben hervorgehobenen Wirkung des Alkoholradikals auf den Wasserrest der Oximgruppe, nicht in zwei Stereoisomeren, sondern nur in der Konfiguration mit Gegenstellung von Alkyl und Hydroxyl:

$$\begin{array}{c} C_nH_{2n+1}-C-COOH \\ \| \\ N-OH \end{array} \qquad \left[\begin{array}{c} C_nH_{2n+1}-C-COOH \\ \| \\ HO-N \end{array}\right]$$

Alkylsynketoximkarbonsäure einzig bekannt. — [Alkylantiketoximkarbonsäure nicht existenzfähig.]

Für das erstere Glied, die Oximidoessigsäure oder Aldoximkarbonsäure, hat sich die Konfiguration direkt nicht bestimmen lassen. Gerade hier hat man aber aus den Affinitätsgrössen schliessen können, dass auch diese ohne Stereoisomerie auftretende Säure den übrigen analog konfiguriert ist.

1. Oximidoessigsäure = Aldoximsynkarbonsäure $\begin{array}{c} H-C-COOH \\ \| \\ N-OH. \end{array}$

$\mu_\infty = 365.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
8	30·60	8·38	0·0959
16	43·55	11·93	0·1010
32	59·41	16·28	0·0989
64	82·10	22·49	0·1020
128	109·7	30·05	0·1009
256	143·1	39·20	0·0988
512	183·5	50·27	0·0993
1024	227·6	62·36	0·1009

$K = 0·0995.$

Oximidoessigsäure ist sowohl mit Essigsäure, als auch mit Glyoxylsäure zu vergleichen. Die Konstante K der Essigsäure beträgt 0·0018 (W. O.). Durch den Eintritt von NOH für zwei Wasserstoffatome des Methyls ist sie auf den 55-fachen Wert gestiegen. Die Konstante der Glyoxylsäure beträgt 0·0474 (W. O.). Ihr Oxim ist somit etwa 2 mal stärker.

Man würde hieraus zu schliessen geneigt sein, dass die Oximgruppe NOH negativer wirke, als Sauerstoff — allein, wie uns scheint, mit Unrecht. Da nämlich in allen anderen, später zu besprechenden Fällen das umgekehrte stattfindet, und da vor allem auch die Konstante der Glyoxylsäure auffallend klein ist gegenüber den verwandten α-Ketonsäuren (Brenztraubensäure $K=$ ca. 0·56, Phenylglyoxylsäure $K=6·1$), wonach im Gegensatze zu allen bisherigen Beobachtungen die Konstante durch Eintritt von Methyl für Wasserstoff sehr erheblich (etwa um das 12 fache) wachsen würde — so wird man vielmehr anzunehmen haben, dass die Glyoxylsäure in wässriger Lösung ebenso, wie bekanntlich im festen Zustande, als Hydrat $CH(OH)_2.COOH$ vorhanden sei, und in diesem Zustande schwächer leitet, als die ihr homologen, aber nicht hydratisierten Ketonsäuren.

2. α-Oximidopropionsäure = Methylsynketoximkarbonsäure

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - COOH \\ \| \\ N - OH. \end{array}$$

$\mu_\infty = 359.$

v	μ	100 m	100 k
32	43·74	12·18	0·0528
64	59·93	16·69	0·0523
128	81·20	22·62	0·0517
256	107·8	30·03	0·0503
512	142·5	39·70	0·0502
1024	182·5	58·84	0·0513

$K = 0·0514.$

Im Vergleich zur Propionsäure ($K=0·00134$, W. O.) ist α-Oximidopropionsäure 40 mal stärker, im Vergleich zur Oximidoessigsäure, wie infolge des Eintritts von Methyl zu erwarten, etwa halb so stark. (Propionsäure: Essigsäure = 0·75 : 1).

Die Stärke der zugehörigen Ketonsäure, der Brenztraubensäure $CH_3.CO.COOH$, konnte von Ostwald bei der Unmöglichkeit, die Säure rein zu erhalten, durch direkte Messung nicht genau bestimmt werden; sie wurde von ihm auf etwa 0·3 geschätzt. Indes kann ihre

Konstante ähnlich wie die der Trichloressigsäure nach **Ostwald** berechnet werden:

Die Inversion des Rohrzuckers in halbnormaler Lösung ergab für Milchsäure $CH_3.CH(OH).COOH$ die Geschwindigkeitskonstante 0·233 und für Brenztraubensäure 1·419[1]). Die Reaktionsgeschwindigkeiten stehen nun annähernd im Verhältnis der relativen molekularen Leitfähigkeiten, woraus sich die der Brenztraubensäure (m_2) ergiebt zu 6·09 . m_1 (Leitfähigkeit der Milchsäure) für $v = 2$ l.

Aus der bekannten Konstante der Milchsäure K oder $100k = 0{\cdot}0138$ ergiebt sich nun nach der Gleichung

$$\frac{m_1^2}{1 - m_1} = (0{\cdot}000138)\cdot 2 \qquad m_1 = 0{\cdot}0164746,$$

folglich $m^2 = 0{\cdot}100332$ und daraus die Konstante

$$k = \frac{(0{\cdot}100332)^2}{(1 - 0{\cdot}100332)\cdot 2} = 0{\cdot}00559$$

oder in den gewöhnlichen Einheiten $100k = K = 0{\cdot}56$.

Danach wäre die Brenztraubensäure 412 mal stärker als Propionsäure (0·00134), (Phenylglyoxylsäure ist fast 1100 mal stärker als Phenylessigsäure), ferner 12 mal stärker als Glyoxylsäure, bez. deren Hydrat und endlich 26 mal stärker als Ameisensäure ($K = 0{\cdot}0214$ W. O.), als deren Acetylderivat sie aufgefasst werden kann.

Der Vergleich zwischen Brenztraubensäure und ihrem oben behandelten Oxim ergiebt, dass letzteres etwa 11 mal schwächer ist; die Oximgruppe ist also wirklich erheblich weniger negativ als Sauerstoff.

3. α-Oximidobuttersäure = Äthylsynketoximkarbonsäure

$$\begin{array}{c} CH_3.CH_2 - C - COOH \\ \| \\ N - OH. \end{array}$$

$\mu_\infty = 359.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	55·01	15·32	0·0867
64	75·50	21·03	0·0875
128	100·3	27·93	0·0846
256	130·4	36·33	0·0810
512	167·2	46·57	0·0793
1024	209·1	58·24	0·0793

$K = 0{\cdot}083.$

α-Oximidobuttersäure, aus Äthylacetessigäther gewonnen, verhält sich zur Normalbuttersäure ($K = 0.00149$) genau wie Oximidoessig-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **29**, 385.

säure zu Essigsäure: beide Oximidoderivate sind 55 mal stärker als die ursprünglichen Fettsäuren. Während aber Buttersäure nur 1·1 mal stärker ist, als Propionsäure, ist Oximidobuttersäure 1·6 mal stärker als Oximidopropionsäure.

4. α-Oximidovaleriansäure = n-Propylsynketoximkarbonsäure

$$CH_3.CH_2.CH_2 - \underset{\underset{N-OH.}{\|}}{C} - COOH$$

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	100 m	100 k
16	36·12	10·15	0·0716
32	48·96	13·72	0·0682
64	66·47	18·67	0·0670
128	90·21	25·34	0·0672
256	119·36	33·53	0·0661
512	152.9	42.95	0·0632
1024	190·3	53·46	0·0600

$K = 0·0685.$

Die aus n-Propylacetessigäther erhaltene Säure war, wie die Abnahme der Konstanten bei wachsender Verdünnung andeutet, wohl nicht ganz rein.

Ein direkter Vergleich mit der entsprechenden n-Valeriansäure ist nicht möglich, da bisher nur die Isovaleriansäure von Ostwald gemessen worden ist; unsere Säure wäre danach etwa 43 mal stärker als jene.

Die Konstanten der bisher untersuchten vier α-Oximidosäuren sind von der gleichen Grössenordnung (0·0995 — 0·0514 — 0·0830 — 0·0685). Da, wie sogleich gezeigt werden wird, eine Änderung der Konfiguration bei derselben Säure eine Änderung der Konstanten um etwa den zehnfachen Betrag hervorruft, so sind die betreffenden Säuren sämtlich von derselben Konfiguration, und zwar, wie für die α-Oximidopropionsäure nachgewiesen, mit Nachbar-(syn)Stellung von Karboxyl und Hydroxyl.

Immerhin sind die Unterschiede der Affinitätskonstanten innerhalb dieser analog konstituierten und konfigurierten homologen Reihe doch bemerkenswert. Zwar ist, wie zu erwarten, das Anfangsglied am stärksten und das zweite Glied beträchtlich schwächer; dagegen ist das dritte nicht unerheblich stärker als das zweite und das vierte zwar wieder schwächer als das dritte, aber doch nicht so schwach als das zweite: die Konstanten nehmen also sprungweise ab und zu; doch so, dass ihre Differenzen mit zunehmendem Molekulargewicht immer kleiner werden. Diese Erscheinung wird man kaum anders deuten können, als durch

eine verschiedene **absolute** Entfernung der Gruppen innerhalb der Moleküle dieser Säuren von analoger Konfiguration: $\begin{matrix} R - C - COOH \\ \| \\ N - OH \end{matrix}$, bedingt durch die verschiedene Wirkung von H, CH_3, C_2H_5 und C_3H_7 auf die Gruppen $COOH$ und OH.

Da nun, wie aus dem Verhalten der stereoisomeren Phenylketoximkarbonsäuren hervorgeht, von den beiden Konfigurationen $\begin{matrix} X - C - COOH \\ \| \\ HO - N \end{matrix}$ und $\begin{matrix} X - C - COOH \\ \| \\ N - OH \end{matrix}$ erstere viel stärker ist, also die Nähe des Hydroxyls = Entfernung des Stickstoffs, die saure Natur herabmindert, da also OH weniger negativ wirkt, als N, so wird in der schwächsten der obigen Säuren, der Methylsynketoximkarbonsäure, das Hydroxyl dem Karboxyl am nächsten stehen, — bei der stärksten, der Aldoximsynkarbonsäure, am entferntesten und bei den übrigen Säuren mittlere Lagen einnehmen. Man könnte dies durch folgende Schemata versinnlichen:

$$\begin{matrix} H - C - COOH \\ \| \\ N \\ \diagdown \\ OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 - C - COOH \\ \| \\ N \diagup OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_5 - C - COOH \\ \| \\ N \\ \diagdown \\ OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_3H_7 - C - COOH \\ \| \\ N \diagup OH \end{matrix}$$

wodurch also ausgedrückt wird, dass das Hydroxyl vom Kohlensäurerest zwar unter allen Umständen am stärksten angezogen wird, dass dem aber auf der anderen Seite der Wasserstoff am stärksten, das Methyl am schwächsten, das Äthyl etwas mehr und das Propyl wieder etwas weniger kräftig entgegenwirkt.

Diese für den ersten Blick etwas auffallende Thatsache steht indes völlig in Übereinstimmung mit verschiedenen, rein chemischen Beobachtungen an stereoisomeren Oximen. Wenn die fetten Aldoxime ausschliesslich in der Konfiguration $\begin{matrix} C_nH_{2n+1} - C - H \\ \| \\ N - OH \end{matrix}$ bestehen, so bedeutet das, dass der Wasserstoff im Gegensatz zu den Alkoholradikalen den Wasserrest zu sich heranzieht; wenn die fetten Ketoxime von der Formel $CH_3.CNOH.CnH_{2n+1}$ vorwiegend im Sinne der Konfiguration $\begin{matrix} CH_3 - C - C_nH_{2n+1} \\ \| \\ N - OH \end{matrix}$ reagieren, so zeigt dies, dass das Methyl geringer anzieht, als die übrigen Alkoholradikale; wenn von den stereo-

isomeren alkylierten Benzophenonoximen $C_6H_5 - \underset{\underset{N-OH}{\|}}{C} - C_6H_4 . CH_3$ labiler ist, als $C_6H_5 - \underset{\underset{C-OH}{\|}}{C} - C_6H_4 . C_2H_5$, so wirkt das Äthyl selbst in grosser Entfernung vom Hydroxyl weniger abstossend, als das Methyl u. s. w.

Auch sind ähnliche, obgleich nicht so regelmässige Einflüsse der Alkyle auf die Affinitätskonstanten von Ostwald u. a. mehrfach beobachtet worden; so z. B. bei den alkylischen Bernstein- und Malonsäuren u. a.

5. Cyanoximidoessigsäure = Cyanketoximkarbonsäure
$CN . CNOH . COOH.$

$\mu_\infty = 363.$

v	μ	$100\, m$	$100\, k$
16	135·8	37·41	1·397
32	174·2	48·00	1·384
64	216·8	59·72	1·387
128	257·5	70·94	1·353
256	294·2	81·05	1·354
512	321·4	88·74	1·366

$K = 1·39.$

Die uns von Hrn. Dr. Söderbaum freundlichst zur Verfügung gestellte Säure (aus den Glyoximdikarbonsäuren gewonnen) ist, wie vorauszusehen, sehr stark, aber trotzdem nur 4 mal stärker als Cyanessigsäure ($K = 0·370$, W. O.). Die Einführung von Cyan in die Essigsäure lässt die Konstante 205 mal, die der Oximgruppe 55 mal so gross werden. Setzt man dagegen in die oximierte Essigsäure Cyan ein, so wird die Säure nur 14 mal so stark, setzt man in die cyanierte Essigsäure Oxim ein, so wird die Säure noch nicht einmal 4 mal so stark — in Bestätigung des Ostwaldschen Satzes, dass die gleichzeitige Wirkung zweier Radikale auf ein und dasselbe Karboxyl stets bedeutend geringer ist, als die Summe der Wirkungen jedes einzelnen Radikales für sich. — Die Konfiguration der Cyanoximidoessigsäure ist unbekannt und lässt sich auch aus der Leitfähigkeit nicht bestimmen.

6. Phenyloximidoessigsäure = Phenylketoximkarbonsäure
$C_6H_5 . CNOH . COOH$

ist bisher die einzige einbasische α-Ketoximsäure, welche in den beiden Konfigurationen auftritt:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - COOH \\ \| \\ N - OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 - C - COOH \\ \| \\ HO - N \end{array}$$

Phenylsynketoximkarbonsäure Phenylantiketoximkarbonsäure.

Von denselben ist unter gewöhnlichen Bedingungen, d. i. im freien Zustande nur die erstere Form stabil, welche der bei den fetten Oximsäuren einzig beständigen entspricht.

Phenylsynketoximkarbonsäure $\begin{array}{c} C_6H_5 - C - COOH \\ \| \\ N - OH. \end{array}$

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	55·05	15·55	
32	75·37	21·29	
64	101·48	28·67	0·18
128	133·9	37·81	
256	172·2	48·65	

$K = 0{\cdot}18.$

Phenylantiketoximkarbonsäure $\begin{array}{c} C_6H_5 - C - COOH \\ \| \\ HO - N \end{array}$

$\mu_\infty = 354.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	137·1	32·73	1·53
32	177	50·00	1·56
64	210·9	59·58	1·37
128	241·7	68·28	1·15
256	264·4	74·69	0·861
512	284·2	80·28	0·638
1024	291·3	82·29	0·373

$K = 1{\cdot}55.$

Die gemessene Antisäure war vollkommen rein; die sehr starke Abnahme ihrer Konstanten rührt somit nicht von Verunreinigungen her, sondern ist, wie unten ausführlich gezeigt werden wird, hervorgerufen durch ihre allmähliche Umwandlung in die schwächer leitende stereoisomere Synkarbonsäure.

Der Vergleich der beiden Stereoisomeren ergiebt, was sich auch in anderen, später folgenden Fällen bestätigt hat, dass von stereoisomeren α-Oximsäuren, die mit Nachbarstellung der beiden sauerstoffhaltigen Gruppen *COOH* und *OH* bedeutend schwächer sind, als die mit Gegenstellung dieser Gruppen, also mit Nachbarstellung von *COOH* und Stickstoff:

$$\begin{array}{c} X - C - COOH \\ \| \\ N - OH \end{array} \quad \text{schwächer als} \quad \begin{array}{c} X - C - COOH \\ \| \\ HO - N. \end{array}$$

Die Nachbarschaft des Stickstoffs verstärkt also den sauren Charakter viel mehr, als die des Wasserrestes.

Die Abhängigkeit der Affinitätskonstante von der Konfiguration ist dadurch ebenfalls sehr deutlich zu erkennen; danach kann nunmehr umgekehrt durch die Bestimmung der Leitfähigkeit auf die Konfiguration von α-Oximsäuren geschlossen werden.

Phenylsynketoximkarbonsäure ist etwa 9 mal schwächer, als Phenylantiketoximkarbonsäure. Verglichen mit der zugehörigen Ketonsäure, der Phenylglyoxylsäure ($K = 6\cdot31$ R. B.), sind beide stereoisomeren Oxime schwächer; die Synsäure etwa 35, die Antisäure etwa 4 mal; selbst hier, bei dem stärksten Oxim, vermindert also Einführung von *NOH* durch *O* die saure Natur[1]); dagegen ist die Synsäure 32 mal und die Antisäure etwa 280 mal stärker als Phenylessigsäure.

Umwandlung von Phenylantiketoximkarbonsäure in Phenylsynketoximkarbonsäure.

Wie schon oben erwähnt, ist im freien Zustande, bez. bei Anwesenheit von Mineralsäuren, die Konfiguration mit Nachbarstellung von Hydroxyl und Karboxyl begünstigt; die derselben entsprechende Umlagerung der Antikarbonsäure in die Synkarbonsäure erfolgt, gewissermassen durch Autokatalyse, schon langsam von selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Die Umkehrung dieses Prozesses vollzieht sich unter dem Einflusse von Alkali — ein Vorgang, der sich freilich weniger gut zur direkten Beobachtung eignet, als der erst besprochene, in folgendem genauer studierte.

Die oben beobachtete Abnahme der Konstanten bei der Phenylantiketoximkarbonsäure deutet den Übergang in die Phenylsynketoximkarbonsäure bereits an. Würde erstere unverändert bleiben, so würden sich folgende Werte der Leitfähigkeit ergeben:

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	137·1	32·73	1·53
32	177	50·00	1·56
64	218·3	61·67	1·55
128	258·8	73·10	1·55
256	292·9	82·75	1·55

Beobachtete und berechnete Leitfähigkeiten differieren also bei $v = 64$ nur um 4%, bei $v = 256$ nur um 8%, wonach die Verdünnung

[1]) Die gegenteiligen Beobachtungen Bethmanns (diese Zeitschr. 5, 418 bis 420) an der Papaverinsäure bez. Pyropapaverinsäure und ihren Oximen, deren eines sogar stärker als Oxalsäure sein soll, bedürften wohl einer nochmaligen Revision.

gegenüber der Zeit jedenfalls nur eine untergeordnete Rolle bei der Abnahme der Leitfähigkeit, d. i. bei dieser intramolekularen Umwandlung spielt. Dass letztere in der That in erster Linie ein Zeitphänom ist, ergiebt sich aus folgender Tabelle über die Leitfähigkeit der bei 25° im Thermostaten gestandenen Lösungen:

Zeit in Stunden	Leitfähigkeiten bei den Verdünnungen				
	16	32	64	128	256
1	120·3	163·6	200·1	232·7	259
5	116·5	155·1	187·6	216·6	236·4
15	111·2	148·8	180·3	211·3	230·5
20	105·3	144·0	177·3	204·1	221·1

Um annähernd bestimmen zu können, wie viel Prozente der α-Verbindung sich nach einer bestimmten Zeit in die β-Verbindung umgewandelt haben und um überhaupt zu sehen, ob die Abnahme der Leitfähigkeit wirklich durch Bildung von β-Säure hervorgerufen war, haben wir auch einige Lösungen, welche bekannte Mengen der beiden Säuren enthielten, untersucht.

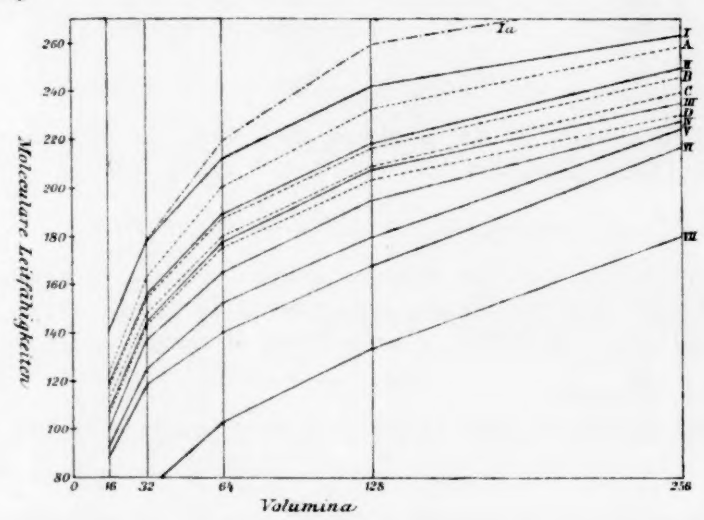
Prozente von		Leitfähigkeiten bei den Verdünnungen				
α-Säure	β-Säure	16	32	64	128	256
92	8	118·5	154·9	188·6	218	239
80	20	106·0	145·8	178·6	209·2	234
70	30	97·4	135·1	164·5	195·5	219·4
60	40	90·5	124·8	151·5	180·5	216·3
50	50	87·4	118·1	140·2	168·4	197·3

Trägt man die in den letzten beiden Tabellen enthaltenen Werte der Leitfähigkeit als Ordinaten und die zugehörigen Verdünnungen als Abscissen auf, so erhält man, wie aus folgender Figur zu ersehen, für beide Fälle ganz ähnliche Kurven; von denselben bedeutet:

Ia. Berechnete Leitfähigkeit der unveränderten Anti-Säure.
I. Anti-Säure; frisch bereitete und gemessene Lösung.
II. Mischung von 92 % Anti- + 8 % Syn-Säure.
III. „ „ 80 „ „ „ 20 „ „
IV. „ „ 70 „ „ „ 30 „ „
V. „ „ 60 „ „ „ 40 „ „
VI. „ „ 50 „ „ „ 50 „ „
VII. Syn-Säure; unveränderlich.

A. Lösung von Antisäure nach 1 Stunde.
B. „ „ „ „ 5 „
C. „ „ „ „ 10 „
D. „ „ „ „ 20 „

Man ersieht daraus, dass nach einstündigem Stehen der Lösung von Anti-Säure etwa 3%, nach fünf Stunden etwa 10%, nach zehn Stunden 18% und nach 20 Stunden etwa 22% in die Syn-Säure umgewandelt worden sind. Die Umwandlung wird allmählich langsamer und niemals vollständig.



7. Thiënylketoximkarbonsäure (Thiënyloximidoessigsäure) ist bisher wie die echten Oximidofettsäuren nur in einer einzigen Form bekannt, deren Konfiguration der Phenylsynketoximkarbonsäure entspricht.

$$\text{Thiënylsynketoximkarbonsäure} \quad C_4H_3S - \underset{\displaystyle N - OH}{\overset{\displaystyle}{\underset{\|}{C}}} - COOH$$

$\mu_\infty = 352.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	153·5	42·99	0·5065
128	193·4	54·18	0·5003
256	227·6	63·75	0·5029
512	271·7	76·10	0·4733
1024	300·0	84·03	0·4316

$K = 0{\cdot}503.$

Ähnlich der Thiophensäure ($K = 0{\cdot}0329$ R.B), welche $5\frac{1}{2}$ mal stärker ist als Benzoësäure ($K = 0{\cdot}006$ W. O.), ist auch Thiënylsynketoximkarbonsäure erheblich (3 mal) stärker als die ihr analog konfigurierte Phenylsynketoximkarbonsäure.

Zum Vergleich haben wir auch untersucht:

Thiënylglyoxylsäure $C_4H_3S.CO.COOH$.

$\mu_\infty = 357$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	274·1	76·79	7·938
64	307·1	86·00	8·254
128	329·9	92·41	—
256	340·8	95·45	—
512	349·2	97·81	—
1024	354·0	99·15	—

$K = 7{\cdot}94$ (?)

Thiënylglyoxylsäure ist also ausserordentlich stark; ihr Oxim ist etwa 16 mal, Phenylglyoxylsäure ($K = 6{,}1$) etwa $^3/_4$ mal so schwach.

b) β-Oximidosäuren $R.CNOH.CH_2.COOH$.

Die hierher gehörigen Säuren existieren ebenfalls vorwiegend in der Konfiguration mit Nachbarstellung beider Hydroxyle, also in der Form $R-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-CH_2.COOH$, in vielen Fällen überhaupt nur als die von derselben ableitbaren inneren Anhydride, sog. Synoxazolone $R-\underset{\underset{N\text{———}O}{\|\qquad|}}{C.CH_2.CO}$.

Eine Ausnahme macht das erste Glied, für $R = H$. Stereoisomere sind nur für $R = COOC_2H_5$ bez. $COOH$ bekannt, also bei Oximen der Bernsteinsäurereihe. Merkwürdigerweise geht aus verschiedenen, unten folgenden Beobachtungen hervor, dass die Beziehungen zwischen Konfiguration und Affinitätskonstanten bei den β-Oximidosäuren gerade umgekehrt sind, wie bei den α-Oximidosäuren. Hier sind die Säuren mit Nachbarstellung der beiden Hydroxyle die stärkeren, und die mit Gegenstellung dieser Gruppen die schwächeren. Man hat also:

$$\begin{array}{c} R.C.COOH \\ \| \\ N.OH \end{array} \text{ schwächer als } \begin{array}{c} R.C.COOH \\ \| \\ HO.N \end{array},$$

$$\text{aber } \begin{array}{c} R.C.CH_2COOH \\ \| \\ N.OH \end{array} \text{ stärker als } \begin{array}{c} R.C.CH_2.COOH \\ \| \\ HO.N \end{array}.$$

Dies bedeutet indes sicher nicht, dass im letzteren Falle Hydroxyl umgekehrt, also schwächer wirke, als Stickstoff; man wird daran zu denken haben, dass unsere Raumformeln nur ein ganz unvollständiges, gewissermassen einseitiges Bild von der räumlichen Atomgruppierung geben, und dass durch die Drehbarkeit der sicher nicht geradlinigen Kohlenstoffkette $C.CH^2.COOH$ die Gruppen N und OH gerade bei den β-Oximido-

säuren nicht aber bei den α-Säuren in eine ganz andere Entfernung zum Karboxyl geraten, und in solcher stabil verharren können, als durch die obigen Formeln wiedergegeben wird.

8. β-Oximidopropionsäure oder Aldoximantiessigsäure

$$H.CNOH.CH_2.COOH = \begin{array}{l} H-C-CH_2.COOH \\ \quad\;\;\, \| \\ HO-N \end{array}$$

ist im Gegensatze zu den ihr homologen Ketoximessigsäuren nur im freien Zustande bekannt und nicht zum Synoxazolon anhydrisierbar, was wieder auf den Unterschied in der Wirkung zwischen Wasserstoff und Alkoholradikal zurückzuführen ist.

Die der Säure zuerteilte Konfiguration folgt sowohl aus ihrem chemischen Verhalten, als auch aus ihrer Leitfähigkeit, bez. aus dem Vergleich derselben mit der ihres Homologen, des Oxims der Acetessigsäure. Sie ist fünfmal schwächer als die isomere α-Oximidopropionsäure

$$\mu_\infty = 359.$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	28·09	7·83	0·0104
128	38·22	10·65	0·0099
256	52·85	14·71	0·0099
512	71·77	19·99	0·0097
1024	90·79	25·29	0·0083

$$K = 0·0099.$$

β-Oximidobuttersäure.

9. Methylsynketoximkarbonsäure bez. Methylsynoxazolon.

$$\begin{array}{l} CH_3.C.CH_2.COOH \\ \quad\;\;\; \| \\ \quad\;\;\; N-OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3.C.CH_2.CO \\ \quad\;\;\; \| \qquad\quad | \\ \quad\;\;\; N \text{———} O \end{array}$$

Das aus Acetessigäther und Hydroxylamin erhaltene Oxim der Acetessigsäure ist, wie alle echten β-Ketoximsäuren, im festen Zustand nur als inneres Anhydrid (Formel 2) beständig, woraus sich für die freie Säure die der Aldoximessigsäure entgegengesetzte, der intramolekularen Wasserabspaltung einzig fähige Konfiguration ergiebt.

Dagegen ist die Leitfähigkeit der freilich schwer löslichen Substanz so bedeutend, dass man in der wässrigen Lösung auf die Anwesenheit der freien Säure schliessen muss. Diese Aufspaltung durch Wasser ist aber nur partiell, weil die Werte von K bei zunehmender Verdünnung nicht konstant bleiben, sondern abnehmen, was stets bei einem Gemische zweier Substanzen eintritt.

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	142·5	40·15	0·05258
1024	155·1	43·69	0·03311

Die bei 80° bereitete Lösung verhielt sich nach der Abkühlung auf 25° nicht wesentlich anders, als die bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte, enthält also keine grösseren Mengen der offenen Säure. Bei der Titration wird etwas weniger als die berechnete Menge Alkali verbraucht. Sehr bemerkenswert ist es aber, dass die Leitfähigkeit dieses Derivates der β-Oximidobuttersäure, obgleich es nur partiell in wässriger Lösung in die freie Säure übergegangen ist, trotzdem kaum geringer ist, als die der α-Oximidobuttersäure (No. 3). Danach ist β-Oximidobuttersäure schwerlich schwächer, sondern wahrscheinlich sogar ziemlich viel stärker, als α-Oximidobuttersäure, trotz der grösseren Entfernung der Oximgruppe vom Karboxyl. Diese scheinbare Abweichung von der Regel der „Fernewirkung“ steht damit in Zusammenhang, dass zufolge des Vergleiches steroisomerer Oximidosäuren die Synstellung beider Hydroxyle zwar in α-Stellung schwächer, aber in β-Stellung stärker sauer wirkt, als die Antistellung. Noch auffallender erscheint auf den ersten Blick, dass β-Oximidobuttersäure auch erheblich stärker ist, als β-Oximidopropionsäure, obgleich sie das Methylderivat der letzteren darstellt. Dieser Widerspruch verschwindet indes ebenfalls, wenn man sie auf die auch aus der Verschiedenheit des chemischen Verhaltens hervorgehende Verschiedenheit der Konfiguration beider Säuren zurückführt: einzig existierende β-Oximidobuttersäure ist entgegengesetzt konfiguriert als die einzig existierende β-Oximidopropionsäure

$$\begin{array}{ccc} CH_3-C-CH_2.COOH & \quad & H-C-CH_2.COOH \\ \| & & \| \\ N-OH & & HO-N \end{array},$$

erstere stellt die stärkere, letztere die schwächere der beiden denkbaren Stereoisomeren dar. Beim Übergange der β-Oximidopropionsäure in die analog konfigurierte β-Oximidobuttersäure würde also die Konstante abnehmen; da aber infolge des Einflusses des Methyls hierbei die Konfiguration umschlägt, so wächst die Konstante hierdurch wieder; sie wird hier sogar, wie man sieht, durch die Konfiguration mehr beeinflusst, als durch die Konstitution. Auf ähnliche Ursache wird es wohl auch zurückgeführt werden müssen, wenn z. B. Orthotoluylsäure stärker ist als Benzoësäure, Methoxyessigsäure stärker als Oxyessigsäure u. s. w.

10. Inneres Anhydrid der Phenylsynketoximessigsäure.

Phenylsynoxazolon $C_6H_5.C.CH_2.CO$

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\underset{\| \atop N}{C}.CH_2.\underset{| \atop O}{CO} \\ \quad N\text{———}O \end{array}$$

$\mu_\infty = 35.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
512	54·1	15·43	0·005498
1024	72·7	20·77	0·005316

$K = 0{\cdot}0054.$

Aus Benzoylessigäther und Hydroxylamin gewonnen; ist im Gegensatz zum Oxim aus Acetessigäther, trotzdem es statt Methyl das negativere Phenyl enthält, sehr viel schwächer, so dass es auch in wässriger Lösung nicht einmal partiell in die offene Säure, das Oxim der Benzoylessigsäure, übergeführt wird. Dafür spricht auch der Umstand, dass das K trotz seines geringen Wertes konstant bleibt, und nicht, wie beim Methylderivat, von der Verdünnung abhängt.

Die Oximidosäuren von der Formel $COOR.CNOH.CH_2.COOH$, welche sich vom Oxalessigäther bez. von der Bernsteinsäure ableiten, und zugleich α- und β-Oxime darstellen, sind deshalb von besonderem Interesse, weil sie in den beiden Stereoisomeren existieren.

11. Oximidoätherbernsteinsäuren = Ketoximessigkarbonäthersäuren.

$$COOC_2H_5.CNOH.CH_2.COOH$$

a) Ketoximantiessigkarbonäthersäure (α-Oximidoätherbernsteinsäure)

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5-C-CH_2.COOH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\quad HO-N \end{array}$$

$\mu_\infty = 357.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	26·59	7·45	0·0188
64	37·71	10·57	0·0195
128	52·26	14·64	0·0196
256	71·08	19·91	0·0194
512	95·98	26·89	0·0193
1024	125·92	35·27	0·0188

$K = 0{,}0192.$

Die wässrigen Lösungen zeigen beim Stehen eine mit der Zeit fortschreitende Zunahme der Leitfähigkeit, jedenfalls infolge einer allmählichen Verseifung der Äthersäure.

Die folgende Tabelle enthält den Wert der Leitfähigkeit ein- und derselben Lösung nach einer Stunde (I), nach fünf Stunden (II) und nach fünf Tagen (III) bei 25°

v	I. μ	II. μ	III. μ
32	27·68	33·00	37·53
64	39·05	44·31	48·38
128	53·25	59·41	61·36
256	71·87	76·00	77·64
512	97·04	101·5	102·30

Die Säure ist verhältnismässig recht schwach, sogar schwächer als β-Oximidobuttersäure, trotzdem sie aus dieser durch Ersatz von CH_3 durch $COOC_2H_5$ abzuleiten ist, und nur etwa doppelt so stark, als β-Oximidopropionsäure, welche an derselben Stelle Wasserstoff enthält. Auch diese Beziehungen weisen darauf hin, dass β-Oximidopropionsäure und diese Äthersäure ein und dieselbe, schwächer saure Konfiguration besitzen, während β-Oximidobuttersäure entgegengesetzt konfiguriert und daher stärker ist.

b) Ketoximsynessigkarbonäthersäure (β-Oximidoätherbernsteinsäure),

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5-C-CH_2.COOH \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

Diese Säure stellt zwar die begünstigte Konfiguration dar, ist aber trotzdem unbeständiger, als ihr Stereoisomeres. Völlig rein scheint sie sich überhaupt nicht erhalten zu lassen; schon beim längeren Stehen im Exsikkator färbt sie sich bräunlich, gelöst in noch kürzerer Zeit erst gelblich, dann sogar braunrot. Dem entsprechend ist auch die Bestimmung der Leitfähigkeit schwierig und darf nur mit ganz frisch bereiteter Säure und Lösung vorgenommen werden. Auch so schwankten die Werte der Affinitätskonstante bei oft wiederholten Versuchen mit Substanz von verschiedener Darstellung sehr erheblich; im Minimum wurde sie zu 0·31, im Maximum zu 0·61 gefunden. Die folgenden Zahlen sind die Mittelwerte aus drei untereinander ziemlich gut übereinstimmenden Beobachtungen, welche der Wahrheit am nächsten kommen dürften:

$$\mu_\infty = 357.$$

v	μ	100 m	100 k
32	120·1	33·64	0·5330
64	158·6	44·44	0·5554
128	194·5	54·48	0·5107
256	227·7	63·77	0·4391
512	253·9	71·13	0·3427
1024	287·0	80·39	0·3220

$K = 0·533$ (?).

Diese Werte zeigen indes zur Genüge, dass bei stereoisomeren β-Oximidosäuren umgekehrt wie bei den α-Oximidosäuren die saure Natur durch Zuwendung der beiden Hydroxyle gestärkt, durch deren Abwendung geschwächt wird; denn die hier behandelte Säure ist fast 30 mal stärker als die vorangegangene. Wenn dieser Unterschied bei den vorliegenden stereoisomeren Äthersäuren dem der stereoisomeren Phenylketoximkarbonsäuren (No. 6) nicht annähernd entgegengesetzt gleich, sondern etwa dreimal so gross ist, so rührt dies davon her, dass bei diesen Derivaten einer Dikarbonsäure auch der Einfluss der α-Stellung ins Spiel kommt: denn die Zuwendung des Oximhydroxyls zum β-Karboxyl bedeutet eben zugleich Abwendung vom α-Karboxyl, also Verstärkung der sauren Natur aus zwei verschiedenen Ursachen, und umgekehrt.

Die regelmässig beobachtete starke Abnahme der Konstanten bei Zunahme der Verdünnung und beim Stehen der Lösung dürfte man ohne nähere Prüfung auf eine allmähliche Umwandlung in ihr schwächer leitendes Stereoisomeres zurückzuführen geneigt sein. Allein wenn dies einträte, so müsste, da diese Äthersäure sich in wässriger Lösung langsam verseift, der Titer zunehmen. Nun bleibt derselbe aber zufolge wiederholter Bestimmungen völlig konstant. Andererseits haben wir beobachtet, dass sich diese Lösungen mit verdünntem Barytwasser allmählich durch Abscheidung von Baryumkarbonat trüben. Alles dies deutet darauf hin, dass diese Äthersäure in wässriger Lösung zwar auch zuerst zur Dikarbonsäure von derselben Konfiguration verseift wird, aber als solche spontan in Wasser, Kohlendioxyd und Cyanessigsäure zerfällt, was die isolierte Säure ebenfalls langsam freiwillig thut. In der That liegen die Werte von K in den letzten Verdünnungen der Affinitätskonstante der Cyanessigsäure ($K = 0{\cdot}37$ W. O.) sehr nahe.

Diese Annahme wird durch die nachfolgenden Messungen (12[b]) an der freien Säure bestätigt.

12. Oximidobernsteinsäuren = Ketoximessigkarbonsäuren

$$COOH.CNOH.CH_2.COOH.$$

a) Ketoximantiessigkarbonsäure (α-Oximidobernsteinsäure)

$$\begin{array}{l} COOH-\underset{\displaystyle \overset{\|}{HO-N}}{C}-CH_2.COOH \end{array}$$

$$\mu_\infty = 357.$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	60·46	16·55	0·103
64	83·95	23·52	0·113

v	μ	100 m	100 k
128	112·9	31·61	0·114
256	153·6	43·02	0·127
512	200·7	56·20	0·141
1024	249·7	69·93	0·159

$K = 0{\cdot}110.$

Diese Säure stellt die schwächere Modifikation der Oximidobernsteinsäuren dar. Die Oximidogruppe ist sowohl gegenüber dem einen als auch dem anderen Karboxyl in der wenig wirkungsfähigen Stellung. Deshalb ist diese Dikarbonsäure sogar schwächer als die Äthersäure von der entgegengesetzten Konfiguration. Bernsteinsäure selbst ($K = 0{\cdot}00665$ W. O.) ist etwas mehr als 16 mal schwächer. Als Dikarbonsäure zeigt sie eine bei gewisser Verdünnung hervortretende Zunahme der Konstanten; das zweite saure Wasserstoffatom beginnt bei einer Verdünnung von $v = 256$ abzudissociieren.

b) Ketoximsynessigkarbonsäure (β-Oximidobernsteinsäure)

$$COOH - \underset{\underset{N - OH}{\|}}{C} - CH_2 . COOH$$

ist zwar in alkalischer Lösung ganz beständig, zerfällt aber in freiem Zustande in Lösung langsam, in fester Form rasch in Wasser, Kohlendioxyd und Cyanessigsäure. Dieser Zerfall erfolgt unter dem Einflusse der Platinelektroden oder des Wechselstromes augenblicklich; denn die Konstante stimmt von Anfang an fast genau auf die der Cyanessigsäure ($K = 0{\cdot}372$ W. O.), so dass man die obige Säure als solche gar nicht zu messen vermag.

$\mu_\infty = 358.$

v	μ	100 m	100 k
32	105·6	29·50	0·3861
64	138·9	38·80	0·3874
128	176·1	49·19	0·3749
256	213·4	59·60	0·3470
512	255·5	71·37	0·3518
1024	293·2	81·90	0·3860

$K = 0{\cdot}372.$

Sogar die Konstante der Cyanessigsäure ist noch mehr als dreimal so gross, wie die der zuerst behandelten Dikarbonsäure; die unzersetzte stereoisomere Säure ist jedenfalls sehr stark.

c) γ-Oximidosäuren $R.CNOH.CH_2.CH_2.COOH$ sind bisher nur wenig bekannt und bestehen, wie die echten β-Ketoxim-

säuren, fast ausschliesslich in der entsprechenden Konfiguration mit Nachbarstellung beider Wasserreste:

$$R - \underset{\underset{N - OH,}{\|}}{C} - CH_2 . CH_2 . COOH$$

indes nur unter gewissen Bedingungen als innere Anhydride.

13. γ-Oximidovaleriansäure = Methylsynketoximpropionsäure

$$CH_3 - \underset{\underset{N - OH.}{\|}}{C} - CH_2 . CH_2 . COOH$$

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	10.40	2·92	0·002747
64	13·43	3·77	0·002311
128	18·24	5·12	0·002162
256	25·25	7·09	0·002115
512	35·67	10·02	0·002179
1024	45·64	12·82	0·002318

$K = 0{\cdot}002303.$

Die Werte dieser Säure zeigen zunächst wieder die bekannte Thatsache an, dass der Einfluss der negativen Gruppen auf das Karboxyl abnimmt, je ferner beide voneinander stehen; denn β-Oximidobuttersäure ist mindestens 25 mal so stark; sodann, dass das hier besprochene γ-Oxim, nicht wie das eben erwähnte β-Oxim, irgend eine Neigung zur intramolekularen Anhydrisierung zeigt; denn die unveränderlich bleibende Konstante ist fast die der Lävulinsäure ($K = 0{\cdot}00255$, W. O.).

14. Benzoylpropionsäure $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$, bisher noch nicht auf Leitfähigkeit untersucht, wurde zum Vergleich mit Lävulinsäure und ihrem Oxim gemessen:

$\mu_\infty = 356.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	13·25	3·72	0·00225
128	18·53	5·21	0·00224
256	25·56	7·18	0·00217
512	35·79	10·60	0·00220
1024	49·30	13·85	0·00217

$K = 0{\cdot}00221.$

15. Oxime der Benzoylpropionsäure = Phenylketoximpropionsäuren

$$C_6H_5 . CNOH . CH_2 \cdot CH_2 . COOH$$

existieren in den beiden Stereoisomeren, deren eines freilich ausserordentlich unbeständig ist.

α) Phenylsynketoximpropionsäure $C_6H_5 - C - CH_2 . CH_2 . COOH$

$$\begin{array}{c} \| \\ N - OH. \end{array}$$

$\mu_\infty = 355.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	11·69	3·30	0·00175
128	16·72	4·71	0·00182
256	24·26	6·83	0·00196
512	36·21	10·20	0·00224
1024	50·45	14·21	0·00230

$K = 0·002014.$

Die Konstanten dieses „gewöhnlichen" Oxims und der zugehörigen Ketonsäure sind untereinander und von denen der Lävulinsäure und ihres Oxims kaum verschieden. Merkwürdig ist aber für dies zuletzt untersuchte Oxim die in allen Fällen, auch an dem reinsten Präparat beobachtete nicht unerhebliche regelmässige Zunahme der Affinitätsgrösse mit der Verdünnung, was auf einen partiellen Übergang in das zweite Isomere hinzudeuten scheint.

β) Phenylantiketoximpropionsäure $C_6H_5 - C - CH_2 . CH_2 . COOH$

$$\begin{array}{c} \| \\ HO - N, \end{array}$$

aus ersterem durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure hervorgehend, verwandelt sich im freien Zustande so rasch in das ursprüngliche höher schmelzende Oxim zurück, dass es überhaupt nicht ganz rein erhalten werden kann.

Das frisch dargestellte labile Oxim schmolz bei 91°, kurz vor der Messung aber bereits bei 96° und nach der Messung bei 98°. Der Schmelzpunkt des stabilen isomeren Oxims liegt bei 129° und wird nach einigen Stunden erreicht.

Die in folgendem mitgeteilten Leitfähigkeiten haben daher nur einen relativen Wert und gestatten keine Berechnung der Affinitätskonstante. Um die Umwandlung in das Isomere möglichst zu beschränken, wurden sie bei 0° ausgeführt.

v	μ_1	μ_2
100·6	17·69	17·91
201·2	21·90	22·52
402·4	27·40	28·20

Trotzdem zeigen die Zahlen, mit denen des stabilen Oxims unter möglichst gleichen Bedingungen verglichen,

v	μ_1	μ_2
101·6	10·76	10·74
203·2	15·94	16·01
406·4	22·83	23·02

dass das labile Oxim erheblich stärker ist, als das stabile, dass also die γ-Ketoximsäuren den α- und nicht den β-Ketoximsäuren sich anschliessen.

II. Dioximidosäuren

sind bisher ausschliesslich durch Mono- bez. Dikarbonsäuren des Glyoxims von der Formel

$$R.CNOH.CNOH.COOH \text{ bez. } COOH.CNOH.CNOH.COOH$$

vertreten. Verbindungen der ersten Formel wären in vier, solche der letzteren Formel in drei Konfigurationen denkbar; indes haben bisher günstigen Falles zwei Stereoisomere in fester Form isoliert werden können.

16. Dioximidopropionsäuren = Glyoximkarbonsäuren

$$HCNOH.CNOH.COOH$$

in den vier Konfigurationen denkbar:

$$\begin{array}{ll} \begin{array}{c} H.C\text{——}C.CO_2H \\ \| \quad\quad \| \\ HO.N \;\; HO.N \end{array} & \begin{array}{c} H.C\text{—}C.CO_2H \\ \| \quad\quad \| \\ HO.N \;\; N.OH \end{array} \\ \\ \begin{array}{c} H.C\text{———}C.CO_2H \\ \| \quad\quad\quad \| \\ N.OH \;\; HO.N \end{array} & \begin{array}{c} H.C\text{—}C.CO_2H \\ \| \quad\quad \| \\ N.OH \;\; N.OH \end{array} \end{array}$$

und von G. Söderbaum in zwei Stereoisomeren aufgefunden, unterscheiden sich in diesen beiden Formen nur hinsichtlich der Konfiguration der Gruppe $CNOH.COOH$, während die der Gruppe $HCNOH$ bei beiden dieselbe ist. Für diese letztere wird von Söderbaum vermutungsweise die Anordnung $\begin{array}{l} H.C\text{—}, \\ \;\;\| \\ \;\;NOH \end{array}$ für die Säuren selbst werden also die Formeln 3 und 4 angenommen. Es ist uns indes wahrscheinlicher, dass die Aldoximgruppe in der umgekehrten Anordnung $\begin{array}{r} H.C \\ \| \\ HON \end{array}$ verharrt, die Säuren also den Formeln 1 und 2 entsprechen; nämlich erstens, weil die „Synkonfiguration“ dieser Gruppe in der Fettreihe stets stabil, bez. einzig existenzfähig ist, zweitens, weil sie speziell auch in der β-Oximidopropionsäure $H.CNOH.CH_2.COOH$ besteht, die diesen Dioximidopropionsäuren nächst verwandt ist, und endlich vor allem auch wegen der Leitfähigkeit. Denn wie unten gezeigt werden wird, verhalten sich die Dioximidopropionsäuren $H.CNOH.CNOH.COOH$ zu den Dioximidobuttersäuren $CH_3.CNOH.CNOH.COOH$ genau wie

β-Monoximidopropionsäure $H.CNOH.CH_2.COOH$ (Nr. 8) zu β-Monoximidobuttersäure $CH_3.CNOH.CH_2.COOH$ (Nr. 9): in allen Fällen sind hier die methylierten Säuren stärker als die ursprünglichen; es ändert sich danach beim Übergange der Gruppe $H.CNOH$ in $CH_3.CNOH$ die Konfiguration, und da die letztere Gruppe stets so konfiguriert ist: $CH_3.C—$ (‖ $N.OH$), so muss die erstere umgekehrt konfiguriert sein: $H—C—$ (‖ $HO.N$).

a) Amphiglyoximkarbonsäure (Smp. 140—41°).

$H.C$———$C.COOH$ (‖ $HO.N$, ‖ $HO.N$) (nach Söderbaum $H.C$———$C.COOH$ (‖ $N.OH$, ‖ $HO.N$))

$\mu_\infty = 358.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	109·2	30·51	0·4186
64	143·9	40·20	0·4225
128	182·5	50·98	0·4142
256	225·8	63·06	0·4207
512	264·9	73·99	0·4111

$K = 0{\cdot}4174.$

b) Antiglyoximkarbonsäure (Smp. 171°).

$H.C$——$C.COOH$ (‖ $HO.N$, ‖ $N.OH$) (nach Söderbaum $H.C$———$C.COOH$ (‖ $N.OH$, ‖ $N.OH$))

$\mu_\infty = 358.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	93·05	25·99	0·2852
64	123·7	34·55	0·2851
128	160·1	44·72	0·2827
256	198·7	55·50	0·2727
512	242·2	67·65	0·2764
1024	280·1	78·26	0·2751

$K = 0{\cdot}2851.$

Die beiden Isomeren unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Stärke nicht sehr erheblich; was mit den ihnen beigelegten Konfigurationsformeln ebenfalls übereinstimmt, da ein Unterschied in der Konfiguration des dem Karboxyl benachbarten α-Oximhydroxyls die Konstante viel weniger beeinflusst, als ein Unterschied des dem Karboxyl scheinbar entfernteren β-Oximhydroxyls (vergl. die Stereoisomeren Nr. 6a und 6b, sowie 11a und 11b). Im übrigen sind die Dioximidopropionsäuren 8, bez. 6mal stärker als α-Monoximidopropionsäure, 40, bez. 30mal

stärker als β-Oximidopropionsäure, und endlich über 400 bez. 300mal stärker als Propionsäure.

17. Dioximidobuttersäuren = Methylglyoximkarbonsäuren

$$CH_3.CNOH.CNOH.COOH.$$

Von denselben ist nur eine einzige im freien Zustande bekannt; eine zweite tritt nur in Lösung auf und anhydrisiert sich, in Freiheit gesetzt, zu einem inneren Anhydrid.

Die Änderung in der Konfiguration betrifft, wie bei den vorhergehenden Säuren, nur die Gruppe *CNOH.COOH.* Die Gruppe $CH_3.CNOH$ bleibt ebenfalls unveränderlich, ist aber, wie zu erwarten, umgekehrt konfiguriert wie die entsprechende Gruppe *H.CNOH* bei den Dioximidopropionsäuren: Alkyl und Hydroxyl stehen einander nicht gegenüber.

a) Methylsynglyoximkarbonsäure $C.H_3-\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}-\!\!-\!\!-\underset{\underset{HO.N}{\|}}{C}-COOH.$

$\mu_\infty = 358.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	172·1	48·07	1·391
64	214·2	59·83	1·392
128	257·8	72·01	1·447
256	308·7	86·23	—
512	345·3	96·45	—
1024	352·9	98·58	—

$K = 1·39.$

Die Säure vereinigt in sich die stärkere Konfiguration sowohl der α- als auch der β-Oximidosäuren, ist daher erheblich stärker als die beiden, nicht methylierten, Dioximidosäuren und speciell mehr als dreimal so stark, als die stärkere, ihr hinsichtlich der Gruppe $\underset{\underset{HO.N}{\|}}{C}.COOH$ analog konfigurierte, was bereits oben erörtert worden ist. Sie ist ferner etwa 16mal stärker als α-Oximidobuttersäure und 900mal stärker als Normalbuttersäure.

b) Methylamphiglyoximkarbonsäure bez. Methyloximidosynoxazolon

$$CH_3-\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}-\!\!-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-COOH \qquad CH_3-\underset{\underset{N}{\|}}{C}-CNOH-\underset{\underset{O}{|}}{CO}$$

(N und O der zweiten Formel verbunden: N———O)

Diese beiden Verbindungen verhalten sich ganz ähnlich zu einander, wie die entsprechenden Monoximidoverbindungen, d. i. wie

Methylsynketoximkarbonsäure zum Methylsynoxazolon (Nr. 9). In freiem Zustande besteht nur das innere Anhydrid; dasselbe löst sich in Wasser anfangs als solches auf, wird aber ausserordentlich rasch aufgespalten, jedoch ebenfalls nicht vollständig, sondern nur bis zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes.

Die Leitfähigkeit nimmt also mit der Zeit sehr rasch zu — welcher Vorgang zunächst in einer Verdünnung $v = 128$ studiert wurde:

Zeit in				
Minuten	Stunden	μ_1	μ_2	Mittel
5'	—	21·54	22·39	21·97
10'	—	24·92	24·88	24·90
15	—	28·80	29·27	29·03
20	—	32·20	32·02	32·11
25	—	35·54	35·57	35·56
30	—	38·50	38·58	38·54
40	—	43·38	43·59	43·49
50	—	47·25	47·43	47·34
60	1	50·19	50·41	50·30
80	—	52·67	52·93	52·80
100	—	57·29	57·52	57·41
240	4	74·74	74·99	74·87
300	5	79·89	80·72	80·30
—	24	93·74	94·57	94·17
—	30	96·81	97·43	97·12
—	48	101·6	102·1	101·9
—	72	108·7	109·3	109·0

Konstruiert man aus den Leitfähigkeiten als Ordinaten und den Zeiten als Abscissen eine Kurve, so ersieht man, dass eine Reaktion erster Ordnung vorliegt. Man kann für $t = 0$, $\mu = 18$ setzen und danach die Affinitätskonstante des völlig unverändert gelösten Methyloximidosynoxazolons berechnen:

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	18	5·07	0·002116

$$\mu_\infty = 355.$$

Obgleich diese Konstante auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch macht, so zeigt sie dennoch aufs deutlichste, dass die ursprüngliche Substanz nur sehr schwach sauer und gar keine Karbonsäure ist. Damit ist zugleich durch die Leitfähigkeit die auf rein chemischem Wege nur schwer zu ermittelnde Konstitution eindeutig im Sinne der obigen Formel bestimmt, und die anfängliche Vermutung, dass die Substanz die isomere Methylazoxazolkarbonsäure $\begin{array}{c}CH_3.C - C.COOH\\ \quad\;\; \| \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N.O.N\end{array}$ darstelle,

widerlegt. Auch der Vergleich mit den sogleich folgenden phenylierten Verbindungen zeigt, dass ihre Leitfähigkeit der des schwach sauren Phenyloximidosynoxazolons nahe, der äusserst starken Phenylazoxazolkarbonsäure ($K = 3.34$) aber sehr fern liegt.

Während Methyloximidosynoxazolon in wässriger Lösung nur unvollständig in Methylamphiglyoximkarbonsäure übergeführt wird, ist diese letztere in der alkalischen Lösung ausschliesslich vorhanden; denn die Leitfähigkeit des Natronsalzes ergab die für einbasische Säuren charakteristische Zunahme der Leitfähigkeit um 10 Einheiten bei einer Zunahme der Verdünnung von 32 auf 1024 L. Die Konstante der freien Methylamphiglyoximkarbonsäure lässt sich aus den vorliegenden Daten nicht annähernd schätzen, dürfte jedoch etwas geringer sein als die der isomeren Methylsynglyoximkarbonsäure (1,39).

18. Derivate der Phenylglyoximkarbonsäuren $C_6H_5.CNOH.CNOH.COOH$.

Stereoisomere Phenylglyoximkarbonsäuren bestehen zwar unter gewissen Bedingungen, z. B. in Form von Salzen, lassen sich aber nicht im freien Zustande und auch nicht in rein wässrigen Lösungen darstellen. Im übrigen sind diese phenylierten Verbindungen den soeben besprochenen methylierten ähnlich. Man vermag nur die Konfiguration der dem Karboxyl benachbarten Oximidogruppe zu verändern; die dem Phenyl benachbarte lässt ihren Wasserrest unveränderlich in der Gegenstellung zum Phenyl. Ein wesentlicher Unterschied besteht nur darin, dass die der Methylsynglyoximkarbonsäure (17a) analoge Phenylsynglyoximkarbonsäure $C_6H_5.C$ ——— $C.COOH$ nicht besteht, sondern

$$\begin{array}{cc} \| & \| \\ N.OH & HO.N \end{array}$$

nur ihre durch Anhydrisierung zwischen den beiden zugewandten Oximhydroxylen entstandene wasserärmere Säure:

a) Phenylazoxazolkarbonsäure $C_6H_5.C$ — $C.COOH$.

$$\begin{array}{ccc} \| & & \| \\ N & .O. & N \end{array}$$

$\mu_\infty = 350.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	260·5	74·25	3·345
128	302·7	86·48	—
256	315·0	89·99	—
512	328·3	93·78	—

$K = 3·34$ (?)

Sehr starke Säure mit nicht genau zu berechnender Dissociationskonstante; schwer zu reinigen, und daher etwas zu geringe Zunahme der Leitfähigkeit zeigend.

b) Phenylamphiglyoximkarbonsäure bez. Phenyloximidosynoxazolon

$$C_6H_5-C\overset{\Large\|}{}\text{———}C-COOH \qquad C_6H_5-C-CNOH-CO$$

$$N-OH\;N-OH \qquad\qquad N\text{————}O$$

Wie bei der entsprechend konfigurierten Methylverbindung (Nr. 17b) besteht im freien Zustande nur das Anhydrid; löst man dasselbe in Wasser, so stellt sich allmählich ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Verbindungen her, wie aus den Daten der Leitfähigkeit hervorgeht. Da Phenyloximidosynoxazolon in Wasser sehr schwer löslich ist, muss es mit Wasser anhaltend geschüttelt werden; wahrscheinlich aus diesem Grunde stimmten die Anfangswerte dreier unabhängig voneinander dargestellten, nach etwa fünf Minuten gemessenen Lösungen nicht gut untereinander:

v	μ_1	μ_2	μ_3
512	97·36	93·73	99·77
1024	124·50	122·10	126·00 ,

während die Reinheit des Ausgangsmateriales sich dadurch erwies, dass alle drei Lösungen nach 24 Stunden unter starker Zunahme der Leitfähigkeit fast absolut übereinstimmende Werte zeigten:

v	μ_1	μ_2	μ_3
512	220·2	220·7	220·5
1024	239·2	239·5	239·0

Die Affinitätskonstante des unveränderten Phenyloximidosynoxazolons lässt sich annähernd aus den kleinsten, also wahrscheinlichsten Anfangswerten (μ_2) der frisch bereiteten Lösung berechnen und führt zu befriedigender Übereinstimmung:

v	μ_2	$100\,m$	$100\,k$
512	93·74	26·78	0·01913
1024	122·10	34·88	0·01825
	$\mu_\infty = 350.$	$K = 0{\cdot}01869.$	

Phenyloximidosynoxazolon ist danach ungefähr drei mal stärker als Phenylsynoxazolon.

Dagegen ist aus den untereinander übereinstimmenden Endwerten der Leitfähigkeit keine Konstante zu berechnen, da diese Lösungen neben Phenylamphiglyoximkarbonsäure auch noch ihr inneres Anhydrid enthalten. Indessen kann man aus dem für $v = 512$. berechneten $K =$ 0.2094 doch folgern, dass die Affinitätskonstante der gebildeten Karbonsäure mindestens zehn mal, wahrscheinlich aber noch um vieles grösser ist, als die des ursprünglichen Anhydrids.

19. Dioximidobernsteinsäuren = Glyoximdikarbonsäuren

$COOH.CNOH.CNOH.COOH$

bilden als Vertreter zweibasischer Dioximidosäuren den Schluss. Von den drei denkbaren Isomeren sind zwei durch Söderbaums Untersuchung bekannt und uns von demselben freundlichst zur Verfügung gestellt.

a) Antiglyoximdikarbonsäure

$$\begin{array}{ccccccc} COOH & - & C & - & C & - & COOH \\ & & \| & & \| & & \\ HO & - & N & & N & - & OH \end{array}$$

$\mu_\infty = 358.$

v	μ	100 m	100 k
16	118·7	33·15	1·03
32	157·4	43 97	1·08
64	200·1	55·89	1·11
128	248·7	69·47	1·23
256	293·7	82·04	1·46
512	332·6	92·9	—
1024	358·8	—	—

$K = 1{\cdot}05.$

Antiglyoximdikarbonsäure ist etwa zehn mal stärker als das ihr entsprechende Monoxim, die Ketoximantiessigkarbonsäure (12a) und etwa 160 mal stärker als Bernsteinsäure.

b) Synglyoximdikarbonsäure

$$\begin{array}{ccc} COOH - C & \text{———} & C\,COOH. \\ \| & & \| \\ N.OH & & HO.N \end{array}$$

$\mu_\infty = 358.$

v	μ	100 m	100 k
16	221	61·73	6.224
32	287·4	80·28	—
64	356·8	—	—
128	427·3	—	—
256	495·4	—	—
512	547·6	—	—
1024	579·6	—	—

$K = 6{\cdot}22$ (?).

Eine der stärksten Säuren, schon bei geringer Verdünnung weit über die Hälfte dissociiert und von unbestimmbarer Konstante, fast 1000 mal saurer als Bernsteinsäure, und 6 mal saurer als ihr Stereoisomeres. Auch hier bestätigt sich, dass das α-Oximhydroxyl in Gegenstellung zum Karboxyl, und das β-Oximhydroxyl umgekehrt in Nachbar-

stellung zum Karboxyl die Affinitätskonstante verstärkt; denn die Antisäure enthält beide Hydroxyle in der weniger wirksamen, die Synsäure in der wirksameren Konfiguration.

Diese Untersuchung liefert auch gelegentlich den an sich kaum nötigen Nachweis, dass der letzte Einwand gegen die Theorie der stereoisomeren Stickstoffverbindungen bez. der Versuch, den isomeren Oximidosäuren verschiedene Struktur beizulegen, ebenso wenig stichhaltig ist als die anderen bereits widerlegten Behauptungen. So meint z. B. Hr. Minunni[1]), durch das Vorhandensein einer Doppelverbindung zwischen Kohlen- und Sauerstoff in den Oximidokarbonsäuren könnten Isomeren ermöglicht werden, — was z. B. heissen würde, dass von beiden Oximidobernsteinsäuren und ihren Äthersäuren u. s. w. nur das eine Isomere eine wirkliche Oximidokarbonsäure sei, während das andere etwa die Gruppe $\begin{matrix} C - C(OH)_2 \\ \| \quad | \\ N - O \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C = C - OH \\ | \quad | \\ (HO)N - O \end{matrix}$ also gar kein freies Karboxyl enthalten könnte.

Nun besitzen aber nach Ostwald strukturisomere Verbindungen, welche sich durch das Vorhandensein, bez. Fehlen von Karboxyl unterscheiden, gewaltig abweichende Affinitätskonstanten: Isodehydracetsäure (Dimethylcumalonkarbonsäure) mit $K = 0.523$ ist tausend mal stärker als Dehydracetsäure (Methylacetopyronon), mit $K = 0.00053$; Rhodanessigsäure, mit $K = 0.265$ gar über 10000 mal stärker als sogenannte Senfölessigsäure (Dioxythiazol) mit $K = 0.000024$ u. s. w. Die Affinitätsgrössen der isomeren Oximidosäuren sind aber sämtlich zwar voneinander verschieden, indes doch nur um den zehnfachen (Nr. 6) bis höchstens dreissigfachen (Nr. 11) Betrag und daher von derselben Grössenordnung. Diese Verbindungen unterscheiden sich vielmehr etwa um denselben Betrag, wie Fumarsäure ($K = 0.093$) von Maleïnsäure ($K = 1.17$); sie sind daher, gleich diesen Säuren, strukturidentisch und stereoisomer.

Endlich besteht auch noch ein Zusammenhang zwischen den Affinitätskonstanten und der Beständigkeit bei stereoisomeren Oximidosäuren: wie sich aus der folgenden kleinen Tabelle ergiebt, sind die labilen und leichter löslichen Säuren stets stärker als die isomeren stabilen und schwerer löslichen Säuren:

---

[1]) Minunni, Gazz. chim. XXI. **1**, 113. **2**, 192.

Labile Konfigurationen		Stabile Konfigurationen	
Phenylketoximkarbonsäuren			
$C_6H_5.C.COOH$ $\parallel$ $HO.N$	$K = 1{\cdot}55$	$C_6H_5.C.COOH$ $\parallel$ $N.OH$	$K = 0{\cdot}18$
Phenylketoximpropionsäuren			
$C_6H_5.C.CH_2.CH_2.COOH$ $\parallel$ $HO.N$	K nicht bestimmbar, aber sicher grösser als 0·002	$C_6H_5.C.CH_2.CH_2.COOH$ $\parallel$ $N.OH$	$K = 0{\cdot}0020$
Glyoximkarbonsäuren			
$H.C$——$C.COOH$ $\parallel$ $\parallel$ $HO.N$ $HO.N$	$K = 0{\cdot}4172$	$H.C$——$C.COOH$ $\parallel$ $\parallel$ $HO.N$ $N.OH$	$K = 0{\cdot}2851$
Methylglyoximkarbonsäuren			
$CH_3.C$————$C.COOH$ $\parallel$ $\parallel$ $N.OH$ $HO.N$	$K = 1{\cdot}39$	$CH_3.C$——$C.COOH$ $\parallel$ $\parallel$ $N.OH$ $N.OH$	K nicht bestimmbar, aber sicher kleiner, als 1·39
Glyoximdikarbonsäuren			
$COOH.C$————$C.COOH$ $\parallel$ $\parallel$ $N.OH$ $HO.N$	$K = 6{\cdot}22$	$COOH.C$—$C.COOH$ $\parallel$ $\parallel$ $HO.N$ $N.OH$	$K = 1{\cdot}05$

Diese labilen stärkeren Säuren zeigen ebenfalls, zwar in verschiedenem Grade, aber doch ausnahmslos die Tendenz, bereits freiwillig mehr oder minder vollständig in die stabilen schwächeren Säuren überzugehen. Auch hier hat man also wieder die Parallele zwischen diesen stereoisomeren Kohlenstickstoff-Verbindungen und den stereoisomeren Äthylen-Verbindungen; denn die Maleïnsäure ist zugleich labiler und stärker als die stereoisomere Fumarsäure. Überall besteht also die Neigung, aus einem Systeme mit stärkerer Dissociation ein solches mit schwächerer Dissociation herzustellen.

Zürich, Laboratorium des Polytechnikums.

Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung des Wassers mit der Temperatur.

Von

Boris Weinberg.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die Bestimmung der Kapillaritätskonstanten und der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten und der Abhängigkeit dieser Grössen von der Temperatur hat die Aufmerksamkeit mehrerer Beobachter auf sich gezogen, aber die Resultate ihrer Untersuchungen stehen in grossem Widerspruch untereinander, wie man es aus folgender Tabelle ersieht, in welcher die Resultate der bisherigen Untersuchungen über die Kapillarität des Wassers nahezu vollständig gesammelt sind.

Die Bezeichnungen sind: $a_t^2 = a_0^2 (1 - et) (\mathrm{mm})^2$ die sogenannte Kapillaritätskonstante bei der Temperatur t^0, e ihr Temperaturkoëffizient, $\alpha_t = \frac{a_t^2 \cdot \sigma}{2} = \alpha_0 (1 - \varepsilon t) \left(\frac{\mathrm{mgr}}{\mathrm{mm}}\right)$ die Oberflächenspannung, ε ihr Temperaturkoëffizient, σ Dichtigkeit.

Aus den Beobachtungen der Steighöhe in Kapillarröhren:

	Beobachter	t	a_t^2	e	α_t	ε	a_0^2
1.	Muschenbroek	fehlt	25·8		12·9*		26·8
2.	Weitbrecht	„	27·6		13·8*		28·7
3.	Morveau	„	29·7		14·8*		30·9
4.	Atwood	„	34·2		17·1*		35·6
5.	Hallström	„	16·8		8·4*		17·5
6.	Monge	„	27·1		13·5*		28·2
7.	Hauy and Tremery	„	13·57*		6·78*		14·09
8.	Rrewster	„	21·1		10·5*		21·9
9.	Gay-Lussac	8·5	15·131*	0·00252*	7·565*		15·444
10.	Frankenheim	0	15·30*	1822	7·65*		15·30
11.	„	0	15·42*		7·71*		15·42
12.	„	0	15·366	1875*	7·682*		15·366
13.	Arthur	0	15·165	171*	7·582		15·165
14.	Hagen	neben 10	14·878		7·438*		15·160
15.	Brunner	0	15·332	1868	7·665*		15·332
16.	Sondhauss	0	15·373	1911*	7·686*		15·373
17.	„	1·6	15·332	2093*	7·666		15·382
18.	Simon (de Metz)	0	16·585*	343*	8·291*		16·585

	Beobachter	t	a_t^2	e	a_t	ε	a_0^2
19.	Béde	15	13·89		6·95*		14·31
20.	Désains	0	15·11	185	7·555		15·11
21.	Wolf	0	15·533	2011	7·766*		15·533
22.	„	0	15·77	1817	7·885*		15·77
23.	„	0	15·81		7·905*		15·81
24.	Wertheim	10—15	15·082*		7·537		15·442
25.	Valson	15	15·15		7·57		15·60
26.	„	fehlt	15·42*		7·71		16·02
27.	Dupré	0	15·268*		7·633	0·001370	15·268
28.	Melde	fehlt	14·79		7·395		15·36
29.	Buliginsky			1980			
30.	Quincke	16·2	14·47		7·235		14·94
31.	Marangoni e Stefanelli	fehlt	14·77*		7·38		15·32
32.	Marangoni	„	16·8*		8·4*		17·4
33.	Scholz	14·5—15·7	8·484		4·242*		8·740
34.	Rodenbeck	17·5	14·641		7·313*		15·108
35.	Poloni	16	14·872*		7·435*		15·428
36.	Volkmann	16	15·006	1654*	7·498	1829*	15·489
37.	de Heen	0	14·552*	1581*	7·275*		14·552
38.	Schiff	8·9	15·090		7·542*		15·345
39.	Rother	15	14·719		7·357		15·160
40.	Traube	15—16	14·77		7·88*		15·23
41.	Goldstein	22	14·770*		7·369		15·403
42.	Kasankin	16—17	15·51	128*	7·75*		15·83
	Mittelwert						17·44
	„ mit Ausnahme 1—8, 18, 19, 32 und 33						15·355 ± 0·188

Aus den Beobachtungen der Steighöhe zwischen Parallelplatten.

	Beobachter	t	a_t^2	e	a_t	ε	a_0^2
43.	Newton	fehlt	13·9*		6·9*		14·4
44.	Hauy and Tremery	„	13·0*		6·6*		13·4
45.	Gay-Lussac	16	14·524*		7·256*		14·987
46.	Monge	fehlt	13·0*		6·5*		13·4
47.	Hagen	neben 10	10·938		5·468*		11·146
48.	Simon	20	20·111*		10·038*		20·891
49.	Béde	fehlt	10·50		5·25*		10·99
50.	„	„	12·71		6·35*		13·20
51.	Désains	22·3	14·529		7·265		15·161
52.	Wertheim	10—15	10·352*		5·176*		10·599
53.	Obermayer	12	15·44		7·77*		15·79
	Mittelwert						14·00

Aus den Beobachtungen der Steighöhe an den Platten:

	Beobachter	t	a_t^2	e	a_t	ε	a_0^2
54.	Hagen	fehlt	9·548		4·769*		9·918
55.	Béde	15·4	13·071		6·530*		13·472
56.	Wertheim	„	18·634*		9·308		19·357
57.	„	„	21·888*		10·934		22·737
58.	„	„	22·466*		11·222		23·337
59.	Quincke	„	16·77		8·365		17.42
60.	„	„	16·0		8·0		16·6
	Mittelwert						17·55

	Beobachter	t	a_t^2	e	α_t	ε	a_0^2
	Aus den Bestimmungen des Tropfengewichtes:						
61.	Hagen	fehlt	10·958*		5·469		11·383
62.	Guthrie	22·5	9·683		4·835	1034*	10·116
63.	Quincke	0	17·58		8·74		17·58
64.	Timberg			2252		2536	
	Mittelwert						13·03
	Aus den Bestimmungen des Trennungsgewichtes:						
65.	Taylor	fehlt	14·0		7·0*		14·6
66.	Dutour	„	12·4		6·2*		12·9
67.	Achard	„	11·1		5·5*		11·5
68.	Gay-Lussac	8·6	15·08		7·54*		15·39
69.	Buys-Ballot	0	15·252	2988*	7·625*		15·252
70.	„	0	15·395	3104*	7·697*		15·395
71.	Merian[1])	0	15·713	3052	7·856*		15·713
72.	„ [1])	0	15·943	2910	7·971*		15·943
73.	Sondhauss	1·6	15·446	2609*	8·293*		15·492
74.	Simon	20	20·370*		10·167*		21·160
75.	Valson	0	18·475*		9·236*	2613*	18·475
76.	Plateau	fehlt	14·60*		7·30*		15·17
77.	Scholz	14·5—15·7	8·464		4·242		8·740
78.	Schall	23·5	13·145*		6·556*	1076*	13·743
79.	Timberg	0	16·413	2475	8·236	2732	16·413
	Mittelwert						15·18
	Aus den Beobachtungen der flachen Blasen:						
80.	Béde	10—13	16·317*		8·656*		16·675
81.	Quincke	25	16·506		8·253		17·315
82	„ [2])	25	15·822		7·911		16·597
83.	„	15—20	16·83		8·41		17·40
84.	„	fehlt	15·80		7·88		16·41
85.	Worthington[3])	20	14·70		7·35		15·27
86.	Pincherle	6—7	12·95	399*	6·47*		13·30
87.	Magie	19	15·08		7·53*	1403	15·64
88.	„ [3])	20	14·99		7·48*		15·57
89.	Timberg	0	16·347	1951	8·204	2208	16·347
90.	Gossart	20	15·885*	2490*	7·950*	2760*	16·501
	Mittelwert						16·28
	Nach anderen Methoden:						
91.	Simon[4])	20	23·935*		11·947*		24·807
92.	Wertheim[5])	10—15	9·295*		4·645*		9·517
93.	Waterston[6])	10·2	19·82*		10·49*		20·39

[1]) Neuberechnung der Resultate von **Buys-Ballot** (69 und 70).

[2]) Neuberechnung nach **Poissons** Formel.

[3]) Neuberechnung der Resultate von **Quincke** (82 und 83).

[4]) Aus der Dicke der losgerissenen Wassersäule.

[5]) Aus den Steighöhen an den Cylindern.

[6]) Aus dem Gewichte der Wassersäule im Kapillarrohre.

	Beobachter	t	a_t^2	c	α_t	ε	a_0^2
94.	Wilhelmy[7])	fehlt	15·99*		7·945		16·61
95.	Dupré[8])	12·5	14·02*		7·01		14·36
96.	Van der Mensbrugghe[9])	fehlt	14·6*		7·3		15·1
97.	Mendenhall[10])	0	15·292*		7·648		15·292
98.	Poloni[4])	12	8·824*		4·412*		9·013
99.	Magie[11])	19·25	14·453		7·215*		14·994
100.	Klupathy[12])	20	14·80		7·39*		15·374
101.	Rayleigh[13])	18	15·094*		7·537*		15·605
102.	Ochsé[14])	0	16·46*		8·23		16·46
103.	„ [14])	0	15·908*		7·953	420	15·908
104.	Jäger[15])	0	15·420*		7·709	232	15·420

Mittelwert 15·63
„ aus allen Bestimmungen 16·23
„ „ „ „ mit Ausnahme von 1—8 15·40

Die mit * bezeichneten Zahlen sind von mir nach den Daten der Beobachter berechnet; a_0^2 ist aus a_t^2 mit Hilfe des Koëffizienten von Brunner (15), als des genauesten Beobachters, berechnet.

Die Quellen:

1, 2, 3, 4, 5, 6 und 8. Dav. Brewster, Edinburgh Encyclopaedia 1830, — Artikel „Cappillary Attraction“.
1. De tubis vitreis, Diss. Phys. 271.
2. Com. Petrop. 8, 261. 9, 275.
3. Roziers Journal 1, 172 und 460.
5. Gilberts Annalen 14, 425.
7. La Place, Gilb. Ann. 33, 98.
9. La Place, Gilb. Ann. 33, 317.
10. Die Lehre der Kohäsion, Bresl. 1835.
11. Erdmann und Marchands Journ. 23, 401.
12. Pogg. Ann. 72, 177.
13. Théorie élémentaire de la capillarité, Paris 1842, 104.
14. Pogg. Ann. 67, 1.
15. Pogg. Ann. 70, 485.
16. De vi quam calor habet in fluidorum capillaritate. Diss. Inaug., Vratislaviae 1841.
17. Pogg. Ann., Erg.-Bd. 8, 266.
18. Ann. de Chem. et de Phys. 32, 5.
19. Bul. de Brux. 19, 470.
20. Ann. de Chim. 51, 385.
21, 22 und 23. Pogg. Ann. 102, 571.
24. Comp. R. 44, 1022.
25. Comp. R. 70, 1040.
26. Comp. R. 74, 103.
27. Ann. de Chim. (4), 11, 203.
28. Schrift der Ges. z. Beförderung der Naturwiss. zu Marburg 9, 7.
29. Pogg. Ann. 134, 446.

[7]) Aus den Wägungen der Meniskus.
[8]) Aus den Korrektionen der Aräometer.
[9]) Aus den Korrektionen der hydrostatischen Wägungen.
[10]) Aus der Maximalsteighöhe des Wassers über die Ränder eines Gefässes.
[11]) Aus den Bestimmungen der Krümmungsradius des Meniskus.
[12]) Nach der Methode von Eötvös (Wied. Ann. 27, 448).
[13]) Nach der Rippenmethode.
[14]) Nach der Methode der stehenden Wellen.
[15]) Nach modifizierter Simonscher Methode.

30. Pogg. Ann. **139,** 1.
31. Nuov. Cim. (2), **4,** 1.
32. Pogg. Ann. **143,** 337.
33. Pogg. Ann. **148,** 75.
34. Beibl. d. Phys. **4,** 107.
35. Nuov. Cim. (3), **7,** 18.
36. Wied. Ann. **17,** 353.
37. Recherches touchant la physique comparée et la théorie des liquides, Paris 1888, 77.
38. Lieb. Ann. **228,** 96.
39. Wied. Ann. **21,** 576.
40. Journ. f. pr. Ch. **31,** 193.
41. Zeitschr. f. phys. Ch. **5,** 233. 1890.
42. Journ. der Russ. physik.-chem. Ges. **23,** 470.
43 und 44. La Place, Gilb. Ann. **33,** 98.
45. La Place, Gilb. Ann. **33,** 317.
46. Désains, Ann. de Ch. **63,** 191.
47. Pogg. Ann. **67,** 170.
48. Ann. de Ch. et de Phys. **32,** 5.
49 und 50. Mém. cour. de Brux. **30,** 51.
51. Ann. de Ch. **63,** 192.
52. Ann. de Ch. **63,** 174.
53. Sitz. Wien. Akad. (2), **59,** 207.
54. Désains, Ann. de Ch. **63,** 191.
55. Mém. cour. de Brux. **33.**
56, 57 und 58. Ann. de Ch. **63,** 174.
59. Pogg. Ann. **135,** 640.
60. Fortschr. d. Phys. **22,** 82. 1860.
61. Abh. Berl. Akad. 1845, 78.
62. Proc. Roy. Soc. **13,** 444.
63. Pogg. Ann. **135,** 621.
64. Wied. Ann. **30,** 545.
65, 66, 67 und 68. Repor. of Brit. Assoc. 1834, 279.
65. Phil. Trans. 1721, 209.
69 und 70. Pogg. Ann. **71,** 177.
71 und 72. Pogg. Ann. **73,** 485
73. Pogg. Ann., Erg.-Bd. **8,** 266.
74. Ann. de Ch. et de Phys. **32,** 5.
75. Comp. R. **45,** 101.
76. Comp. R. **67,** 1095.
77. Pogg. Ann. **148,** 75.
78. Ber. der Chem. Ges. **18,** 2032.
79. Wied. Ann. **30,** 545.
80. Mém. cour. de Brux. **32,** 1.
81. Pogg. Ann. **139,** 1.
82. Wied. Ann. **27,** 222.
83. Pogg. Ann. **160,** 371.
84. Wied. Ann. **27,** 222.
85. Phil. Mag. **20,** 51.
86. Nuov. Cim. (2), **14,** 19.
87. Sillim. Journ. (3), **31,** 189.
88. Phil. Mag. **26,** 162.
89. Wied. Ann. **30,** 545.
90. Ann. de Ch. et de Phys. **19,** 173.
91. Ann. de Ch. et de Phys. **32,** 5.
92. Ann. de Ch. **63,** 174.
93. Phil. Mag. (4), **16,** 481.
94. Pogg. Ann. **119,** 186.
95. Ann. de Ch. (4), **7,** 406.
96. Mém. Cour. de Brux. **34,** 1.
97. Sillim. Journ. (3), **5,** 129.
98. Nuov. Cim. (3), **7,** 20.
99. Wied. Ann. **25,** 421.
100. Mathem. und Naturwissensch. Ber. aus Ungarn **5,** 101.
101. Phil. Mag. **30,** 396.
102 und 103. Repert. de Phys. **26,** 641.
104. Sitz. Wien. Akad. **100,** 258.

Solche Verschiedenheit der Resultate kann man 1. durch Unvollkommenheit der Beobachtungsmethoden, 2. durch Unreinigkeit der Oberfläche des Wassers erklären. Dieser Umstand, auf welchen zuerst Marangoni hingewiesen (Rendi Conti del Acc. Romana (4) **5,** 25) und welcher in den Versuchen von Lord Rayleigh (Phil. Mag. **30,** 386) und Agness Pockels (Nature **43,** 437) Bestätigung gefunden, kann einen grossen Einfluss auf die Grösse der Oberflächenspannung des Wassers üben; das Verhältnis zwischen den beiden Spannungen einer gewöhnlichen, ungereinigten Wasseroberfläche und einer reinen, normalen

Oberfläche erreicht 0·52 (Marangoni), 0·70 (Rayleigh) und 0·54 (Pockels). Da der grösste Teil der Beobachter mit einer anomalen, unreinen Oberfläche zu thun hatten, schien es mir sehr interessant, die Spannung einer normalen, reinen Wasseroberfläche und ihre Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Im vorigen Jahre hatte ich einige Arbeiten nach der Quinckeschen Methode (der flachen Blasen) vorgenommen, doch die Resultate waren unzureichend und verschieden ($\alpha_0 = 9{\cdot}40 \pm 0{\cdot}18$, $\varepsilon = 0{\cdot}00326 \pm 78$); die Untersuchung von Fräulein Pockels führte mich zu dem Gedanken, die Losreissmethode zu versuchen. Die unkonstanten Resultate anderer Beobachter (Abweichungen von 1—2%) hingen nur, meinte ich, von der Unreinigkeit der Oberfläche ab, und mit Beseitigung dieses Hindernisses könnte man auf konstantere Resultate hoffen.

Der losgerissene Gegenstand war ein Kupferring mit zwei rechtwinkligen Durchmessern *dd*, *dd* (s. Fig. 1), welcher also bei kleinem Durchschnitt einen grossen Perimeter hatte. Um die Wassersäule gleichzeitig nach der ganzen Peripherie losreissen zu können, musste man den Ring ganz genau horizontal stellen; deswegen hängte ich den Ring mit drei Drähten auf drei Schrauben eines anderen Ringes, der schon unbeweglich angehängt war. Den ersten Ring lässt man auf die Oberfläche des Wassers, das sich in einem Kästchen (30 cm × 10·5 × 8) aus vernickeltem Messing befand, fallen. Um die Oberfläche dieses Wassers zu reinigen, waren zwei Schäufelchen *SS* angefertigt, deren Breite fast der Breite des Kästchens gleich war. Die Oberfläche zu reinigen, nahm ich den Ring ab und schob das Schäufelchen von einem Rande des Kästchens zum anderen. Auf diese Weise bildete sich einerseits des Schäufelchens eine frische, reine Oberfläche, während der Schmutz über den anderen Rand fortgespült wurde.

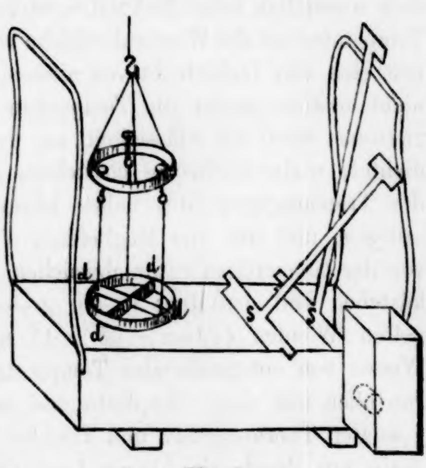


Fig. 1.

Indem ich das Schäufelchen in seiner Lage liess, operierte ich ebenfalls so mit dem anderen Schäufelchen, dann wiederum mit dem ersten und so weiter. Drei- bis vierfache Wiederholung solcher Reinigung

war immer hinreichend, um eine anomale Oberfläche in eine normale, d. h. das Maximalgewicht ergebende, zu verwandeln. Dass dieses Resultat wirklich erreicht wurde, beweist erstens eine gewisse Unveränderlichkeit des Trennungsgewichtes bei einer reinen Oberfläche, dann der Umstand, dass weitere Reinigung keine Vergrösserung des Trennungsgewichtes hervorbrachte, und ausserdem folgende Beobachtung: zum Schluss einer Reihe von Versuchen habe ich für einen Augenblick meinen Finger in das Wasser getaucht; die Fettschicht, welche vom Finger auf die Oberfläche gelangte, zerstörte die Beständigkeit der Resultate und verminderte das Trennungsgewicht um 19, 26, 11 und 19 mgr. Dann liess ich auf das Wasser vier Tropfen Äther fallen, das Trennungsgewicht nahm noch mehr ab (um 58 und 49 mgr). Nach der Reinigung wurde das Gewicht sogar grösser, als das ursprüngliche, um 3 mgr (teils infolge des Sinkens der Temperatur um 0°·1).

Für die Unveränderlichkeit der Resultate ist ausserdem notwendig, dass womöglich keine Zirkulationsströme und eine gewisse Konstanz der Temperatur an der Wasseroberfläche stattfinden. Wenn über der Flüssigkeit sich eine Luftschicht von niederer Temperatur befindet, können wir nicht erstens genau die Temperatur der Oberfläche bestimmen, und zweitens wird die Flüssigkeit an der Oberfläche abgekühlt und verdichtet, wodurch Ströme entstehen, die einen Einfluss auf die Grösse des Trennungsgewichtes haben können. Um dieses Hindernis zu beseitigen, und um eine Möglichkeit einer Arbeit bei Temperaturen, die von der Zimmertemperatur abweichen, zu erlangen, stellte ich das Wasserkästchen und den Ring in ein grosses Bleigefäss (s. Fig. 2) mit doppelten Wänden (49 cm × 35 × 44 und 40 × 26 × 44), welches mit Wasser von entsprechender Temperatur gefüllt war. Dieses Gefäss war von oben mit einer Glasplatte und zwei kleinen Holzscheiben mit eingesetzten Thermometern und Trichter bedeckt, so dass die äussere Luft darin nur durch ein kleines Loch (1—2 mm), welches für den Draht, an dem der Ring hing, gemacht war, durchdringen konnte. Dieses Gefäss, das ungefähr 19 kg Wasser aufnahm, war, um die Abkühlung zu verhindern, in eine Pappschachtel gestellt und mit einer Wattenschicht von 5—6 cm umgeben. Je nachdem man kaltes oder heisses Wasser hineingoss, konnte man beliebig langsam und sehr gleichmässig die Temperatur des Wassers im Kästchen herabsetzen oder erhöhen, wobei ausserdem über dem Wasser sich Luft befand, die mit Wasserdampf gesättigt war und beinahe dieselbe Temperatur (mit einem Unterschied von 1—2 Grad) besass.

Um die Temperatur dieser Luft, wenn man Wasser in das Kästchen giessen musste, nicht zu verändern und zugleich eine neue Reinigung nicht machen zu müssen (weil jede neue Wasserportion mit Fett verunreinigt sein konnte), war das Kästchen von einer Seite (s. Fig. 1) mit einer kleinen Abteilung versehen (4·5 cm × 4 × 10·5), aus der ein Rohr

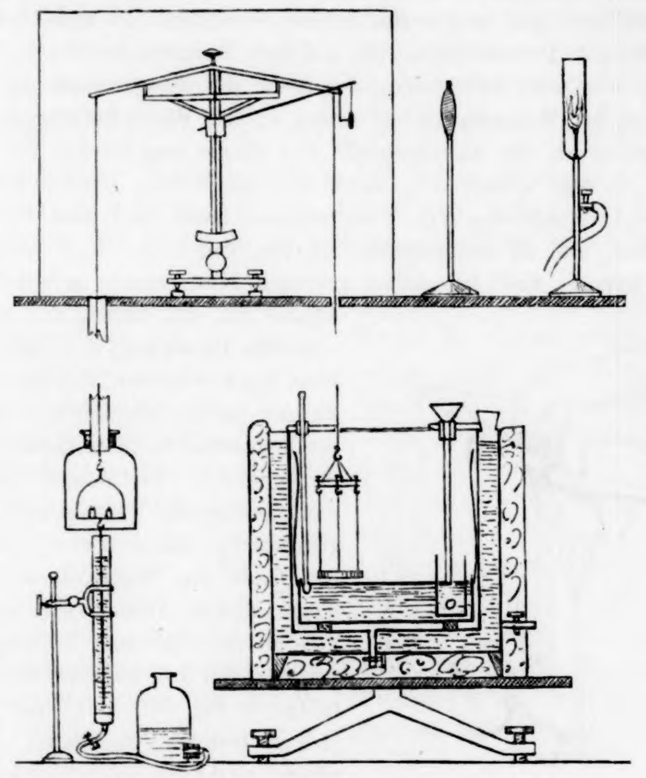


Fig. 2.

ins Kästchen geführt war (das Rohr und die Abteilung waren auch von vernickeltem Messing verfertigt). Indem man in die Abteilung Wasser durch den Trichter, der in die Holzscheiben eingesetzt war, goss, konnte man sicher sein, dass das Fett auf der Oberfläche des Wassers in dieser Abteilung blieb und keine Spur davon in das Kästchen kam.

Der Ring, das Kästchen, die Thermometer, die Schäufelchen, der Trichter, die Glasplatte und die Holzscheiben waren einigemal abwechselnd in Ammoniak und in destilliertem Wasser gewaschen und dann einige Tage in letzterem geblieben, so dass sie so wenig die Wasser-

oberfläche beschmutzten, dass zuweilen am anderen Tage die Resultate ohne neue Reinigung ziemlich gut waren (wenn nicht zu heisses Wasser eingegossen war). Bei niedrigen Temperaturen wurde die Reinigung nicht mehr als einmal stündlich ausgeführt und brachte keine Vergrösserung des Trennungsgewichtes hervor. Das Wasser wurde aus dem chemischen Laboratorium geholt, gewöhnliches, destilliertes Wasser; sorgsam destilliert, gab es bei den letzten Versuchen (14 und 15 Reihen) etwas kleinere Trennungsgewichte, als man erwarten konnte.

Um ungleiche Erwärmung der Arme des Wagebalkens zu verhindern, war der Wagenkasten auf einem an der Wand befestigten Konsol 98 cm höher als der Anhängepunkt des Ringes angebracht.

Da es sehr schwer fiel, durch den Glasdeckel, welcher schon bei geringen Unterschieden der Temperaturen trübe und nass wurde, zu beobachten, und da andererseits auch der Zeiger der Wage nicht Hilfe leisten konnte, weil bei seinen geringen Bewegungen es wieder sehr schwer fiel, den Anfang der beschleunigenden Bewegung, d. h. den Augenblick des Losreissens, von den Schwankungen infolge allmählichen Beladens der Wagschale zu unterscheiden, wurde für genauere Bestimmung des Abreissmoments die Wage mit einer Spiegelablesung folgenderweise versehen: Am Ende des Wagebalkens und an einem dicken Draht, der unbeweglich an dem Gehäuse befestigt worden, war mit drei ungedrehten Seidenfäden (s. Fig. 3) ein kleiner Spiegel (1·4 cm Durchm.) angehängt. Die Rotationsaxe *ab* des Spiegelchens (3·2 cm) war (um seitliche Schwankungen zu beseitigen) mit zwei Fäden an einem unbeweglichen dicken Drahte *cde*, das zu dieser Rotationsaxe und zu der Fläche des Spiegels senkrechte Stiftchen *f* (1·5 cm) an seinem anderen Ende mit einem Faden an dem Ende des Wagebalkens angehängt. Auf solche Weise ergab sich der Rotationswinkel des Spiegelchens 14 mal grösser, als der Rotationswinkel des Wagebalkens (die Länge eines Armes des letzteren ist 21.6 cm, des Stiftchens *f* 1·5 cm), und wenn man 1 mm als Grenze der Empfindlichkeit des Auges auf eine Entfernung von 1 m annimmt, so konnte man nach den Bewegungen des Lichtbildes auf der Skala, welche etwa 124 cm entfernt war, eine

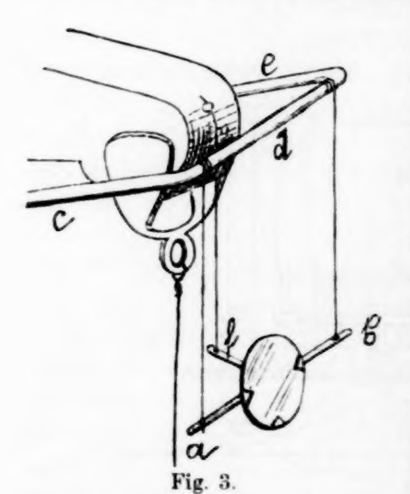


Fig. 3.

Abweichung von 1″, entsprechend 0·05 mg, bemerken. Das Lichtbild erhielt ich mit Hilfe einer Linse und eines hellen Gasbrenners, der von einer eisernen Kappe mit einer Spalte, 0.5—1 mm breit (nach der Stärke des Tageslichtes) umschlossen war.

Auf dieser Wage kann man, wenn man die Arretierung vorsichtig handhabt, der Milligramme sicher sein; grössere Genauigkeit wäre der Natur der Sache nach überflüssig. Die Ablesungen des Lichtbildes habe ich nach der Formel $p = 0{\cdot}5\,z + 0{\cdot}12\,z^2$ (p ist in mg gerechnet, z ist die Entfernung der unteren Kante des Lichtbildes von der Gleichgewichtslage in cm) oder öfters nach der einfacheren $p = \frac{z}{2}$ umgerechnet, weil das Losreissen fast immer neben der Gleichgewichtslage stattfand; dies konnte man durch Zugiessen von Wasser und durch Bewegen der Schrauben des Tischleins, auf welchem das Gefäss sich befand, erreichen.

Um das stufenweise Beladen zu erreichen, war folgende Vorrichtung angewandt (s. Fig. 2). An der Wagschale, die mit einem langen Draht an dem anderen Arme des Wagebalkens angehängt und in Gleichgewicht mit dem Ring mit Hilfe von Schrot gebracht wurde, war von unten ein Draht von 32 cm Länge befestigt. Dieser Draht war in ein mit Millimeterskala versehenes, vertikales und mit Wasser gefülltes Rohr eingetaucht. Der Boden dieses Rohres war mit Hilfe eines engen Kautschukrohres (mit einer Klemme) mit dem unteren Teil einer Flasche mit Wasser verbunden; indem ich die Flasche herabsinken liess und der Wasserspiegel sich in dem Rohre senkte, konnte ich allmählich den Draht entblössen und auf diese Weise ganz stetig sein Gewicht (nach dem Archimedischen Gesetz) vergrössern. Aus dem Wasserniveau und dem Durchmesser des Drahtes (1·19 mm) konnte man leicht berechnen, welches Gewicht in jedem Augenblick wirksam war (1 mm des Drahtes verdrängte 1·112 mg Wasser).

Der Versuch fand auf folgende Weise statt: man belud die Wagschale mit einem Gewichte, welches dem Maximalgewichte nahe war[1]);

[1]) So verfuhr ich, um das Wasser nicht zu lange fliessen zu lassen. Sonst hatte dieser Umstand ausser der störenden Langsamkeit des Verfahrens die Bedeutung, dass während den Versuchen eine Gleichförmigkeit der Manipulationen und deren mögliche Schnelligkeit sehr wichtig waren; weil sogar bei der reinen Oberfläche (und besonders bei der schmutzigen) ein Zerreissen bei einem viel kleineren Gewichte, als dem Maximalgewichte mit der Zeit möglich war (ein um 20 bis 30 mgr zu kleines Gewicht kann in 4—5 Minuten das Losreissen bewirken). Diese Erscheinung der Zähigkeit des Wassers, die besonders in Salzlösungen sich zeigt (Timberg, Wied. Ann. **30**, 545) kann weder durch Verdampfung der geho-

mit dem Aufheben der Wagschale sank der Ring auf das Wasser nieder man hob die Arretierung der Wagschale auf; dann befreite man die Wage vorsichtig vollständig und wartete, bis die Schwankungen zu Ruhe kamen (wofür an der Wagschale ein Luftdämpfer vorgerichtet war). Nun fing man an das Wasser hinauszulassen. Die Schwankungen des Lichtbildes haben ihre Stelle nach und nach gewechselt (die erhobene Wassersäule dehnte sich aus) und sind endlich in eine beschleunigende Bewegung übergegangen, ein Beweis, dass das Losreissen stattgefunden. In diesem Augenblicke unterbrach man das Auslassen des Wassers und schrieb das Gewicht auf der Schale, das Wasserniveau, die Temperaturen und die Lage des Lichtbildes, von der aus es schneller sich zu bewegen anfing, an.

Bei der Bestimmung des Moments des Losreissens, d. h. bei dem Unterbrechen des Auslassens des Wassers, war ein Fehler von ungefähr 2 mg möglich; bei der Bestimmung der entsprechenden Lage des Lichtbildes war ein Fehler von ungefähr 2 cm, d. h. von 1 mg möglich; setzen wir den Fehler der Wage auf 1 mg und der Thermometer um $0^{0}\cdot1$ (die Thermometer waren mit mehreren von mir im vorigen Jahre genau bis $0^{0}\cdot01$ kalibrierten Thermometern verglichen), dann ist der mögliche Fehler 6 mg. Weiterhin sind noch Fehler infolge des ungleichen Quantums des auf dem Ringe gebliebenen Wassers bei seinem Versenken auf verschiedene Tiefe möglich (diese Fehler überschreiten nicht einige Milligramme, wenn der Ring nicht mit den Kanten ins

---

benen Wassersäule (der Raum ist mit Wasserdampf gesättigt), noch durch Abfliessen des Wassers (dann ist es unverständlich, warum das schmutzige Wasser schneller abfliessen sollte, — bei einem Minus von 20—20 mg reisst es in 50—70″ los —), noch durch Beschmutzen der Oberfläche (gleich nach einem solchen Losreissen durch kleinere Gewichte mit der Zeit reisst es wiederum mit dem Maximalgewichte los, wenn wir Wasser hinauslassen) erklärt werden. Vielleicht handelt es sich hier um bleibende Deformationen, um elastische Nachwirkung in Flüssigkeiten*) [die von Quincke beobachtete Verminderung der Entfernung der vertikalen und horizontalen Elemente des Durchschnittes einer flachen Blase, welche er auch als elastische Nachwirkung der Flüssigkeitsoberflächen betrachtete (Pogg. Ann. **140**, 337), hing mehr vom Beschmutzen der Oberfläche ab, was man hier nicht annehmen kann]. Deshalb können wir, wenn wir sehr langsam das Wasser hinauslassen, ein viel kleineres, als das maximale Trennungsgewicht erhalten. Dieser Umstand konnte auch einen Einfluss auf die Veränderlichkeit der Resultate anderer Beobachtungen üben, welche das Beladen durch vorsichtiges Auflegen von Gewichten (Buys Ballot und andere) oder durch Aufstreuen von Sand (Plateau und Schall) ausführten.

*) Vgl. Th. Schwedoff, Recherches experimentales sur la cohésion des liquides (Séanc. de la Soc. Franç. 1889, 134 und 186).

Wasser eingetaucht war, dann erhielten wir Resultate, die um ungefähr 70 mg grösser waren, als unmittelbar vorhergehende) und Fehler infolge von Stössen, denn obgleich die Beobachtungen, während welcher merkbare Stösse stattfanden, verworfen wurden, blieben mehrere Stösse unbemerkt[1]). Ich fand sogar den mittleren Fehler der Beobachtungen gleich 5 mg (gegen $^1/_{14}$ % der gemessenen Grösse), und oft unterschieden sich die Beobachtungen bei derselben Temperatur sogar nicht um 1 mg, so dass man nach dem Trennungsgewichte die Zehntelgrade ablesen konnte.

Jede Reihe der Versuche (mit demselben Wasser an einem Tage) war nach der Methode der kleinsten Quadrate nach der Formel

$$p = p_0 - \pi t = p_0 (1 - \varepsilon' t),$$

wo p das Trennungsgewicht bei t^0, p_0 bei 0^0, π seine Variation für 1^0, ε' sein Temperaturkoëffizient ist, der sich wenig von dem Temperaturkoëffizienten der Oberflächenspannung ε unterscheidet, weil p und α beinahe proportional sind. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Reihe	p (g)	π (mg)	$\varepsilon' . 10^5$	Wahrscheinlicher Fehler von p (mg)	Mittlerer Fehler von p (mgr)	Anzahl der Beobachtungen	Zwischenraum der Temperatur
1.	7·670	18·0	235	0·5	1·4	7	34·2—31·6
2.	7·634	15·8	208	0·7	2·0	6	49·8—48·8
3.	7·779	19·1	220	1·3	10·7	56	49·8—43·6
4.	7·664	16·9	220	2·7	18·5	30	32·5—24·4
5.	8·100	32·9	407	0·5	3·0	47	29·0—28·1
6.	7·751	21·1	272	0·3	2·8	44	24·4—24·8
7.	7·686	18·3	238	0·3	1·0	11	22·9—21·9
8.	7·659	16·8	219	0·4	1·5	9	18·7—21·9
9.	7·708	17·2	223	1·3	3·8	14	28·1—23·5
10.	7·750	17·9	243	1·4	4·9	10	28·5—25·5
11.	7·867	20·2	257	1·5	10·0	32	74·0—66·2
12.	7·655	18·1	236	0·3	1·9	45	44·9—43·1
13.	7·670	16·6	216	0·4	3·2	83	46·8—36·5
14.	7·616	19·2	254	0·6	2·5	57	2·4— 5·0
15.	7·612	16·9	222	0·4	3·4	59	4·2—20·0

Aus diesen Zahlen und unter der Annahme, dass das „Gewicht“ jedes Temperaturkoëffizienten proportional der Anzahl der Beobachtungen und umgekehrt proportional dem wahrscheinlichen Fehler von

[1]) Im ganzen sind gegen 200 Beobachtungen verworfen worden: nämlich die ersten Beobachtungen jeder Reihe der Versuche (39), eine Reihe derselben mit nicht horizontalem Ringe (37), eine Reihe mit versunkenem Ringe (29), alle übrigen als durch Stösse gestört.

p ist, erhalten wir folgende Mittelwerte:

$$\pi = 17{\cdot}32 \quad \text{und} \quad \varepsilon = 0{\cdot}002254,$$

woraus $p_0 = 7{\cdot}684$ folgt; wenn wir auf dieselbe Weise einen Mittelwert unmittelbar aus p_0 berechnen, erhalten wir $p_0 = 7{\cdot}667$. (Hierbei ist die fünfte Reihe nach dem Laplaceschen Gesetz der grossen Zahlen verworfen[1].)

Aber diese Art und Weise der Berechnung kann man nicht für ganz richtig halten, weil hier die Temperaturkoëffizienten aus einer geringen Anzahl von Beobachtungen im Zwischenraum von einigen Graden ermittelt worden sind. Um alle Beobachtungen, die einen Zwischenraum von 1° bis 74° umfassen, in Betracht zu ziehen, waren nach den Daten der Tabelle I p für zwei Temperaturen (in ganzen Graden, um die folgenden Berechnungen leichter zu machen), die neben den Grenztemperaturen dieser Reihe der Versuche lagen, berechnet, weil ich mich nicht für berechtigt hielt, diese für so kleine Temperaturintervalle erhaltenen Formeln zu extrapolieren. Aus 30 auf diese Weise erhaltenen Werten von p, welche im wesentlichen die Mittelwerte jeder Reihe der Versuche darstellen, und aus 3 Werten von p, die aus Beobachtungen bei einer konstanten Temperatur erhalten werden, sind folgende Formeln berechnet worden:

(I) $$p_1 = 7{\cdot}6299 - 0{\cdot}015876\,t = 7{\cdot}6299\,(1 - 0{\cdot}0020879\,t)$$ [2]

(II) $$p_2 = 7{\cdot}6161 - 0{\cdot}014601\,t - 0{\cdot}00002262\,t^2 = 7{\cdot}6161\,(1 - 0{\cdot}0019171\,t - 0{\cdot}000002970\,t^2),$$

wobei das „Gewicht" jeder Versuche, d. h. jedes p proportional der Quadratwurzel aus der Anzahl der Beobachtungen und umgekehrt proportional dem wahrscheinlichen Fehler angenommen war; die „Gewichte" der Beobachtungen mit Wasser, das einen Tag oder mehrere im Käst-

---

[1]) Sehr interessant ist die 6. Reihe: aus Beobachtungen in Zwischenraum von 0°·4, d. h. bei der Variation des Trennungsgewichts um 8·4 mg und bei dem mittleren Fehler von 2·8 mg ist ein ziemlich entsprechender Temperaturkoëffizient erhalten.

[2]) Die Variation des Trennungsgewichts für 1° ist hier viel kleiner, als bei den Beobachtungen mit demselben Wasser ($\pi = 15{\cdot}876$ und $\pi = 17{\cdot}32$); man könnte eher das entgegengesetzte erwarten, weil der grösste Teil der Versuche (alle Reihen, ausser 6, 8, 14 und 15) beim Abkühlen des Wassers gemacht waren und folglich das Auflösen und Beschmutzen mit der Zeit das erste und nicht das zweite Glied in der Differenz $p_t - p_{t_1} = \pi\,(t - t_1)$ vermindern mussten. Buys Ballot z. B. hat vielleicht darum einen zu grossen Temperaturkoëffizienten (0·003) erhalten, weil er das Trennungsgewicht bei der Erwärmung des Wassers bestimmte und keine Rücksicht auf die Reinheit der Oberfläche nahm.

chen geblieben war, wurden ausserdem um einige Einheiten kleiner angesetzt.

Beide Formeln stimmen mit den Resultaten der Beobachtung überein, wie man es aus Tabelle II ersieht.

Tabelle II.

t	p beobachtet	Reihe	Gewicht	p_1	$p-p_1$	p_2	$p-p_2$
1	7·604		9	7·614	−10	7·600	+4
2	7·589	14	10	7·598	−9	7·587	+2
5	7·531	14	10	7·551	−20	7·543	−12
9	7·470	15	8	7·487	−17	7·483	−13
17	7·385		7	7·360	+25	7·361	+24
18	7·358		5	7·344	+14	7·346	+12
19	7·346	8	7	7·328	+18	7·330	+16
20	7·284	15	8	7·312	−28	7·315	−31
22	7·285	7	11	7·281	+4	7·284	+1
22	7·288	8	7	7·281	+7	7·284	+4
23	7·265	7	11	7·265	0	7·268	−3
23	7·312	9	3	7·265	+47	7·268	+44
24	7·262	4	1	7·250	+12	7·254	+8
24	7·250	6	8	7·250	0	7·254	−4
25	7·229	6	8	7·234	−5	7·238	−9
26	7·254	10	3	7·218	+36	7·222	+32
28	7·182	5	3	7·186	−4	7·190	−8
28	7·226	9	4	7·186	+30	7·190	+26
29	7·149	5	3	7·171	−22	7·175	−26
29	7·198	10	3	7·171	+27	7·175	+23
31	7·129	1	4	7·139	−10	7·143	−14
33	7·110	4	1	7·107	+3	7·110	0
34	7·085	1	4	7·091	−6	7·094	−9
35	7·089	13	10	7·075	+14	7·078	+11
43	6·930	12	8	6·947	−17	6·946	−16
44	6·937	3	2	6·931	+6	6·929	+8
45	6·895	12	8	6·915	−20	6·912	−17
47	6·888	13	10	6·884	+4	6·880	+8
49	6·861	2	4	6·852	+9	6·846	+15
50	6·845	2	4	6·836	+9	6·829	+16
50	6·823	3	2	6·836	−13	6·829	−6
66	6·561	11	2	6·582	−21	6·553	+8
74	6·399	11	2	6·455	−56	6·411	−12

Obgleich der mittlere und der wahrscheinliche Fehler für Formel II etwas kleiner sind, als für Formel I (12·5 und 1·09 mg und 14·0 und 1·12 mg [1])), so kann man dennoch jener einen entscheidenden Vorzug nicht geben, weil die grössten Abweichungen von einer Geraden, die diese Formel vernachlässigt, sich neben 0° (das sind namentlich die

[1]) Der Umstand, dass der mittlere Fehler hier $2^1/_2$—3 mal grösser, als in der Tabelle I ist, erklärt sich dadurch, dass dort dieser Fehler sich auf die Beobachtungen, die an einem Tage mit demselben Wasser gemacht waren, bezieht, während wir hier den Fehler der Beobachtungen mit verschiedenem Wasser haben.

Beobachtungen der 14. und 15. Reihe mit sehr reinem Wasser, welches die Resultate kleiner, als man erwartete, z. B. bei 20° auf 28 mg, gab) und bei höheren Temperaturen, wo das Wasser den Ring schon schlecht benetzen konnte, befinden.

Um aus diesen Grössen des Trennungsgewichtes die absoluten Werte zu erhalten, muss man den Perimeter und den Durchmesser des loszureissenden Gegenstandes wissen. Eine misslungene Wahl seiner Form, eines Ringes mit zwei Durchmessern (infolge der irrigen Voraussetzung, dass das Trennungsgewicht nur der Peripherie proportional sei, wie man es in der Tropfenmethode annimmt), infolgedessen Abrundungen von der erhobenen Wassersäule, deren Krümmungsradius man nur nach dem Augenmass bestimmen konnte, an den Ecken erschienen, und keine vollständig richtige Ausführung machten es mir unmöglich, a_0 und a_0^2 mit einer Genauigkeit von mehr als 1°/₀ zu bestimmen. Der äussere Durchmesser des Ringes bei 18—20° ergab sich gleich 81·646 mm (Mittelwert von 50 Messungen an einem Salleironschen Apparat); die Dicke der Durchmesser — 0·747 und 0·690 (10 Messungen); die Dicke des Ringes — 0·404 (15 Messungen); indem der Krümmungsradius der Abrundungen ³/₄ mm angenommen war, erhielten wir den Perimeter $P = \pi\,(81{\cdot}646 + 80{\cdot}838) + 4\,(80{\cdot}838 - 1{\cdot}437) - 12\cdot{}^3/_4\left(2 - \frac{\pi}{2}\right) = 510{\cdot}444 + 317{\cdot}604 - 3{\cdot}857 = 824{\cdot}19$ und den Durchschnitt $Q = \frac{\pi}{4}\,(81{\cdot}646^2 - 80{\cdot}838^2) + 80{\cdot}838\cdot 1{\cdot}437 - 0{\cdot}747\cdot 0{\cdot}690 + 12\cdot({}^3/_4)^2\left(1 - \frac{\pi}{4}\right) = 103{\cdot}110 + 116{\cdot}164 - 0{\cdot}576 + 1{\cdot}449 = 220{\cdot}21.$

Das Trennungsgewicht ist gleich der Kraft, die zum Losreissen des Perimeters notwendig ist, d. h. $P\alpha$, Gewicht der erhobenen Wassersäule, deren Höhe nach Laplace $a = \sqrt{a^2}$ ist, d. h. $Qa\sigma$, folglich:

$$p = \frac{P\cdot\sigma}{2}a^2 + Q\sigma\cdot a = P\cdot\alpha + Q\sqrt{2\sigma}\cdot\sqrt{\alpha}\,\cdots\cdots \qquad (1)$$

Da uns p als Funktion der Temperatur bekannt ist, und wenn wir die Ausdehnung des Kupfers und des Wassers, d. h. die Veränderungen von P, Q und σ berücksichtigen, könnten wir unmittelbar (nach der Methode der unbestimmten Koëffizienten) a^2 und α als Funktionen der Temperatur finden; die Veränderungen von σ stellen sich aber nicht genau genug mittelst einer Parabel zweiten Grades dar; darum musste ich a^2 und α für jede 10° berechnen (indem ich die Gleichung (1) nach Newtons Methode auflöste) und dann durch diese Punkte eine Parabel ziehen. Auf solche Weise erhielt ich aus Formel I:

$$a^2 = 16{\cdot}4\ (1 - 0{\cdot}0021880\,t + 0{\cdot}0000037519\,t^2),$$

$$\alpha = 8{\cdot}18\,(1 - 0{\cdot}0022293\,t + 0{\cdot}0000003536\,t^2)\ ^{1)}$$

oder $$\alpha = 8{\cdot}18\,(1 - 0{\cdot}0022051\,t)$$

und aus Formel II:

$$a^2 = 16{\cdot}3\ (1 - 0{\cdot}0020130\,t + 0{\cdot}0000005429\,t^2)\ ^{1)}$$

oder $$a^2 = 16{\cdot}3\ (1 - 0{\cdot}0019750\,t),$$

$$\alpha = 8{\cdot}16\,(1 - 0{\cdot}0020532\,t - 0{\cdot}0000028432\,t^2).$$

Indem ich zur Vergleichung der Resultate die Litteratur dieses Gegenstandes durchgenommen habe, bin ich auf folgende Ungewissheit geraten: die einen Autoren (der grösste Teil) nehmen die Veränderung der Kapillaritätskonstante als linear an, die anderen die Veränderung der Oberflächenspannung [2]); Timberg erkennt beides an, obgleich diese Grössen miteinander durch den Faktor σ, dessen Variation für Wasser sehr weit von einer linearen Funktion abweicht [3]), verbunden sind.

Mehrere Autoren geben Parabelformeln, namentlich

Wolf $$a_t^2 = a_0^2\,(1 - 0{\cdot}002011\,t + 0{\cdot}00000416\,t^2),$$

Dupré $$\alpha_t = \alpha_0\,(1 - 0{\cdot}001370\,t - 0{\cdot}000035496\,t^2),$$

Ochsé (0—8°) $$\alpha_t = \alpha_0\,(1 - 0{\cdot}0112\,t + 0{\cdot}00364\,t^2).$$

Fassen wir jetzt die Resultate der besten Untersuchungen zusammen.

Die umständlichste und genaueste Untersuchung (mittlere Fehler annähernd $^1/_{30}$ %) von Brunner (15) zeigt lineare Veränderung von a^2 mit einer kleinen Konvexität zu der Abscissenaxe neben 0° an; er giebt

$$e = 0{\cdot}001868$$

---

[1]) Die Krümmung ist so gering, dass man die Funktion als lineare betrachten kann.

[2]) Wie z. B. Herr Jäger in seinen theoretischen Untersuchungen, obgleich seine Versuche eher auf eine parabolische Formel für die Oberflächenspannung hindeuten; er begnügt sich mit der Formel $\alpha_t = 7{\cdot}709\ (1 - 0{\cdot}00232\,t)$ (der mittlere Fehler 0·33 %), während seine Beobachtungen besser (der mittlere Fehler 0·24 %) unter die Formel $\alpha_t = 7{\cdot}705\,(1 - 0{\cdot}0022906\,t - 0{\cdot}0000046537\,t^2)$ gebracht sein können.

[3]) Für andere Flüssigkeiten ist es eher möglich, weil σ für die meisten sehr genau durch Formel $\frac{1}{a(1-bt)}$ (Mendeleef) dargestellt ist; folglich wird auch bei der linearen Veränderung von a^2 $\alpha_t = \frac{a_t^2 \cdot \sigma}{2} = \frac{a_0^2}{2a} \cdot \frac{1-et}{1-bt} = \frac{a_0^2}{2a}\,[1-(e-b)t]$ eine lineare Funktion sein, wenn man das sehr kleine Produkt eb vernachlässigt; für Wasser ist aber diese Formel ungültig (Mendeljeff, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **23**, 183).

Frankenheim giebt	$e = 0{\cdot}001822$	
„	$e = 0{\cdot}001875$	
Sondhauss	$e = 0{\cdot}001911$	
„	$e = 0{\cdot}002039$	
Wolf	$e = 0{\cdot}002011$	
„	$e = 0{\cdot}001817$	
Buliginsky	$e = 0{\cdot}001980$	
Volkmann		$\varepsilon = 0{\cdot}001829$
Timberg	$e = 0{\cdot}002252$	$\varepsilon = 0{\cdot}002536$
„	$e = 0{\cdot}002475$	$\varepsilon = 0{\cdot}002732$
„	$e = 0{\cdot}001951$	$\varepsilon = 0{\cdot}002208$
Jäger		$\varepsilon = 0{\cdot}00232$
Mittelwert	$e = 0{\cdot}002000$	$\varepsilon = 0{\cdot}002325$ [1])

Weil aus der Formel II die Kapillaritätskonstante sich als lineare Funktion der Temperatur ergiebt, und weil der Wert der Oberflächenspannung, welcher aus dieser Formel berechnet worden ist, den Wert Null für 332^0 ergiebt, eine Temperatur, die nicht viel von der kritischen Temperatur des Wassers (365^0 nach den letzten Bestimmungen von Cailletet und Colardeau, Comp. R. **112,** 1170) abweicht, ziehen wir diese Formel der Formel I vor und erhalten folgende Werte, die den oben erwähnten Mittelwerten ziemlich gleich kommen:

$$e = 0{\cdot}001975 \quad \text{und} \quad \varepsilon = 0{\cdot}002254$$ [2]).

Die erhaltene absolute Grösse der Kapillaritätskonstante (16·3) ist etwas zu gross im Vergleich mit den Werten, die aus den Beobachtungen in Kapillarröhren (15·36) und aus der ganzen Summe der Beobachtungen (15·40) [3]) gewonnen sind. Das ist aber vielleicht durch die Reinheit der Wasseroberfläche bedingt.

Zum Schluss halte ich es für meine Pflicht, dem Herrn Prof. Borgmann und Herrn Lermantoff meinen verbindlichen Dank für ihre Ratschläge auszusprechen; ebenso auch meinem Freunde Blumenfeld, der mir die ganze Zeit hindurch in der Einrichtung der Apparate und der Herstellung der Beobachtungen Hilfe geleistet hat.

[1]) Der Mittelwert aller Bestimmungen (indem wir die Bestimmungen von Buys Ballot und das Aufzählen von Merian für eine Bestimmung annehmen) ist $e = 0{\cdot}002023, \quad \varepsilon = 0{\cdot}002340$.

[2]) Für den Zwischenraum $0-70^0$.

[3]) Die Untersuchungen des vorigen und aus dem Anfange unseres Jahrhunderts sind hier nicht in Betracht gezogen.

Physikal. Laboratorium der St. Petersburger Universität, Januar 1892.

Untersuchungen über Diffusion von in Wasser gelösten Stoffen.

Von

Svante Arrhenius.

(Mit 3 Textfiguren.)

Schon lange hat die Diffusion wegen ihrer theoretischen Bedeutung die Aufmerksamkeit von vielen sehr hervorragenden Forschern sowohl auf dem experimentellen, als auch auf dem theoretischen Gebiete in Anspruch genommen. Es möge hier genügen, auf die grossartigen Untersuchungen von Graham[1]), Marignac[2]) und Stefan[3]) hinzuweisen. Noch mehr gewannen die Diffusionserscheinungen an Interesse, seitdem ihre Beziehung zu dem galvanischen Leitungsvermögen bekannt wurde. Ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Erscheinungen wurde bereits im Jahre 1858 von G. Wiedemann[4]) wahrscheinlich gemacht und später innerhalb gewissen Gruppen von Salzen von Long[5]) nachgewiesen, ohne dass jedoch streng quantitative Gesetzmässigkeiten aus den Versuchen hervorgingen. Erst Lenz[6]) gelang es für Lösungen von einigen ziemlich nahe verwandten Salzen (KJ in 1-n., $^1/_2$-n., $^1/_4$-n., $^1/_8$-n. und $^1/_{16}$-n., NaJ in $^1/_2$-n. und K_2CrO_4 in 1-n. Lösung) in verschiedenen Lösungsmitteln (Mischungen von Wasser und Äthylalkohol, mit dem Alkoholgehalt 0, 27·9, 51·0 und 74·7 Volumsprozent) nachzuweisen, dass Leitungsvermögen und Diffusionsgeschwindigkeit einander sehr nahe proportional sind (eine Ausnahme machten Lösungen von CdJ_2). Daraus zog Lenz den wichtigen Schluss, „dass die Beweglichkeit der Salzmolekeln (bei der Diffusion) gegen Alkohol um so viel geringer als gegen Wasser ist, um wieviele male der galvanische Widerstand einer

---

1) Graham, Philosophical Transactions 1850, 1. Lieb. Ann., **77**, 56 (1851). **129**, 1 (1864).

2) Marignac, Ann d. ch. et d. phys. (5) **2**, 546. 1874.

3) Stefan, Wiener Sitzungsber. **79**, 161. 1879. Monatsh. f. Ch. **10**, 201. 1889.

4) G. Wiedeman, Pogg Ann. **104**, 170. 1858. Elektrizität **2**, 953. 1883.

5) Long, Wied. Ann. **9**, 622. 1880.

6) Lenz, Mémoires de l'Ac. de St. Pétersbourg (7) **30**, 57. 1882.

alkoholischen Lösung den einer äquivalenten wässerigen übertrifft". Mit Hilfe der neueren Ansichten über die Natur der Lösungen, welche in der Lehre von dem osmotischen Druck und der elektrolytischen Dissociation ihren Ausdruck gefunden haben, konnte zuletzt Nernst[1]) die Diffusionsgeschwindigkeit in ihrer absoluten Grösse als den Quotient von osmotischem Druck und Summe der galvanischen Reibungen der Ionen für äusserste Verdünnung berechnen.

Nachdem dieser hochwichtige Schritt mit dem besten Erfolg gethan war, lieferte das Studium der Diffusion ein vorzügliches Mittel, um unsere Kenntnisse über den osmotischen Druck und die elektrolytische Dissociation zu erweitern. Obgleich ausser in den erwähnten Untersuchungen auch in den Abhandlungen von De Heen[2]), Weber[3]), Wroblewski[4]), Schuhmeister[5]), Wiedeburg[6]), Voigtländer[7]) und besonders von Scheffer[8]) ein sehr grosses Beobachtungsmaterial gesammelt liegt, habe ich doch für meine Zwecke eine bedeutende Menge von neuen Versuchen anstellen müssen. Diese wurden im physiologisch-chemischen Laboratorium von Professor Hammarsten zu Upsala im Winter 1890—1891 ausgeführt, und erlaube ich mir Herrn Professor Hammarsten meinen besten Dank für seine liebenswürdige Unterstützung zu sagen.

Die benutzte Versuchsmethode war in Hauptsache die von Scheffer beschriebene[9]), welche sich durch ihre Einfachheit und recht grosse Genauigkeit empfiehlt. Von in dem Handel vorkommenden Präparatcylindern mit eingeschliffenen, etwa 4 cm im Durchmesser haltenden Glasstopfen wurden acht Stück ausgewählt, welche untereinander ziemlich gleich waren und inwendig zwischen etwa 1 und 7 cm über dem Boden durch besondere Ausmessungen mit Wasser sich als sehr nahe cylindrisch erwiesen. Jede dieser Flaschen wurde folgendermassen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt und nach dem Verlauf der Versuchszeit entleert. Um dem schädlichen Einfluss der Unebenheiten am Boden zu entgehen, wurde zuerst Quecksilber

---

[1]) Nernst, Diese Zeitschr. **2**, 612. 1888.
[2]) De Heen, Bull. de l'Ac. de Belgique (3) **8**, 219.
[3]) Weber, H. F., Wied. Ann. **7**, 536. 1879.
[4]) Wroblewski, Wied. Ann. **13**, 608, 1881.
[5]) Schuhmeister, Wiener Sitzungsber., 1879, 2. Abth., **79**, 623.
[6]) Wiedeburg, Wied. Ann. **41**, 675. 1890.
[7]) Voigtländer, Diese Zeitschr. **3**, 316. 1889.
[8]) Scheffer, Diese Zeitschr. **2**, 390. 1888.
[9]) Scheffer, l. c. 391.

bis zu etwa 1 cm Höhe eingefüllt. Danach wurden vermittelst einer mit zwei Marken versehenen Pipette von 30 cc Volumen, 90 cc von der Flüssigkeit, in welcher die Diffusion vor sich gehen sollte, eingefüllt. Zuletzt wurde die Lösung, welche den Körper enthielt, dessen Diffusionsgeschwindigkeit beobachtet werden sollte, in dieselbe Pipette bis zur oberen Marke eingesogen. Ein grosser auf der unteren Seite etwas ausgehöhlter Kork (vgl. Fig. 1) wurde in die Öffnung der Flasche eingesetzt. Durch eine senkrechte Bohrung dieses Korkes wurde die Pipette eingeführt, bis ihre Spitze dicht über der Oberfläche (*a*) des Quecksilbers stand. Es wurde dann der letztgenannten Lösung durch Drehen des Hahnes (*h*) erlaubt, sehr langsam auszufliessen, bis die untere Marke der Pipette erreicht war (etwa 5—8 Minuten dauerte diese letzte Einfüllung). Wenn die letztgenannte Flüssigkeit spezifisch leichter als die 90 cc Diffusionsflüssigkeit war, ein ziemlich seltener Fall, so wurde die Einfüllung der Flüssigkeiten natürlich in umgekehrter Ordnung vorgenommen. Die Zeit, zu welcher der Hahn (*h*) geöffnet wurde, war die Anfangszeit des Diffusionsversuchs. Die beiden Flüssigkeiten waren durch eine scharf begrenzte Oberfläche voneinander getrennt. Die Pipette wurde jetzt vorsichtig in senkrechter Richtung ausgezogen, der Kork (*k*) gegen den eingeschliffenen Glasstopfen ausgetauscht und die Flasche vorsichtig in ein grosses Wasserbad (ca. 60 Liter) von Zimmertemperatur gesetzt.

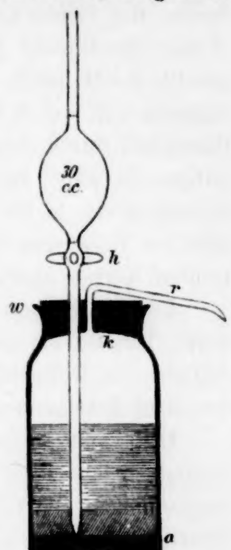


Fig. 1.

Nachdem die Flüssigkeit so lange gestanden hatte, dass in dem oberen Viertel derselben etwa 5—10 Prozent des anfangs im untersten Viertel befindlichen diffundierenden Körpers enthalten war, wurde zur Analyse des Inhalts geschritten. Der Kork (*k*), in dessen Mitte ein innen 3 mm im Durchmesser haltendes, zweifach umgebogenes Glasrohr (*r*) befestigt war, wurde wieder in den Hals der Flasche eingepasst, die Pipette[1]), mit Nitrobenzol gefüllt, zur Oberfläche des Quecksilbers eingeführt und durch Übergiessen einer Mischung aus Wachs und Talg um den oberen Rand (*w*) der Flasche ein luftdichter Schluss des Korkes gesichert. Das Rohr (*r*) endete genau an der obersten Stelle von der

[1]) Zu diesem Zwecke wurde eine mit der vorhin beschriebenen genau gleiche Pipette benutzt.

mit (bei gewöhnlicher Temperatur) festem Fette getränkten Unterseite des Korkes (k.) Der Hahn (h) wurde geöffnet und das Nitrobenzol konnte langsam über dem Quecksilber sich ausbreiten, bis die Flüssigkeit in die Spitze der Röhre (r) hineintrat. Nun wurde Nitrobenzol zur oberen Marke der Pipette (mittelst eines fein ausgezogenen Glastrichters) eingefüllt, der Hahn (h) wurde aufgedreht und 30 cc Nitrobenzol verdrängten langsam (in 5 — 8 Minuten) eine gleich grosse Menge der Diffusionsflüssigkeit durch die Spitze der Röhre (r), unter welcher ein Glasbecher aufgestellt war. In dieser Weise wurden die vier verschiedenen Abteilungen von je 30 cc der Diffusionsflüssigkeit abgezapft und nachher mittelst Titrierung (oder saccharimetrisch) in Bezug auf den diffundierenden Körper analysiert.

Es wurde dann mit Hilfe der von Scheffer nach Stefan berechneten Tabelle aus dem Gehalt der beiden obersten und der untersten Schicht die Diffusionskonstante (D) berechnet und der Mittelwert aus den drei Bestimmungen als der richtige Wert angesehen.

Die Versuchstemperatur (t) wurde gleich dem Mittel der langsam veränderlichen Temperatur des Wasserbades während der Versuchszeit angenommen. Die Versuchszeit (z) dauerte je nach der Natur des diffundierenden Körpers zwischen 0·6 und 16 Tage. Als Ende der Versuchszeit wurde der Augenblick notiert, in welchem der erste Tropfen von der dritten Schicht (von oben) aus der Flasche ausgetrieben wurde. Die gesamte Höhe der vier Schichten der Diffusionsflüssigkeit in den acht Flaschen betrug 5·33, 5·375, 5·305, 4·89, 5·415, 4·975, 5·115 resp. 5·095 cm (Mittel aus mehreren innerhalb 0,015 cm untereinander übereinstimmenden Messungen).

Es wurden immer gleichzeitig mehrere (gewöhnlich vier) Versuche angestellt, welche folglich untereinander vollkommen vergleichbar sind, unabhängig von den Fehlern, mit welchen die Temperaturmessung (wegen des Fehlens von Temperaturablesungen in den Nachtstunden 8 Uhr abends bis 8 Uhr früh) behaftet sein kann. Da die meisten Messungen in der Nähe von 12° ausgeführt sind, so wurden der Vergleichbarkeit halber die Diffusionskonstanten alle auf 12° umgerechnet. Dabei wurden für die stark dissociierten Körper die theoretischen Temperaturkoëffizienten benutzt, für die wenig oder gar nicht dissociierten wurden Temperaturkoëffizienten aus den Beobachtungen selbst, wenn möglich, berechnet (für Rohrzucker, NH_3 und CH_3CO_2H). Für Ameisensäure und Oxalsäure wurde der Temperaturkoëffizient der Essigsäure, welche denjenigen der starken Säuren sehr nahe kommt, benutzt, was für die nicht allzugrossen vorkommenden Temperaturintervalle kein grosses Bedenken

erregen dürfte. Natürlich sind immer die bei den angegebenen Temperaturen (t) direkt beobachteten Diffusionskonstanten (D_t) neben den umgerechneten (D_{12}) für 12° gültigen angeführt.

In einigen Fällen kam Äthylalkohol in der Versuchsflüssigkeit vor. Unter solchen Umständen wurde Nitrobenzol nicht als Verdrängungsflüssigkeit benutzt wegen der Löslichkeit von Nitrobenzol in Alkohol und umgekehrt. Für gewöhnlich wurde dann anstatt des Nitrobenzols eine Flüssigkeit genommen, welche ungefähr gleichviel von dem Versuchskörper im Cubikcentimeter enthielt, wie die unterste Schicht, und in welcher ausserdem, damit das spezifische Gewicht erhöht wurde, Rohrzucker in nicht unbedeutenden Mengen zugesetzt war. In dem Falle, dass Rohrzucker selbst der Versuchskörper war, wurde eine ähnliche Methode wie die von Scheffer verwendete benutzt.

Um eine Vorstellung davon zu geben, mit welcher Genauigkeit ähnliche Beobachtungen ausgeführt werden können, führe ich unten einige Messungen (auf 12° reduziert) an, bei welchen derselbe Versuchskörper in Wasser bei verschiedenen Versuchen diffundierte.

1-n. $NaCl$	D_{12} = 0·906	0·896				Mittel	0·901[1]
1-n. NH_3	1·43	1·42	1·41	1·42		„	1·42
1-n. CH_3COOH	0·727	0.742	0·757	0·728		„	0·739
½-n. $NaOH$	1·144	1·15	1·14	1·15		„	1·146
1-n. HCl	2·08	2·08	2·13	2·05	2·09	„	2·09

Demnach scheinen unter ungünstigen Umständen Versuchsfehler von 2 Prozent und im allgemeinen Fehler von etwa 1 Prozent (ausser den systematischen Fehlern) in den einzelnen Bestimmungen vorzukommen. Diese Genauigkeit ist jedenfalls für die unten vorkommenden Schlüsse viel mehr als genügend. Bei den Versuchen mit Rohrzucker ist die Ungenauigkeit etwas grösser.

1. Einfluss von fremden gelösten Nichtleitern auf die Diffusionsgeschwindigkeit.

Wenn das Wasser, in welchem ein Versuchskörper (z. B. KJ) diffundiert, einen fremden Körper (z. B. Alkohol) aufgelöst enthält, so ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Versuchskörpers (des KJ) im allgemeinen etwas kleiner, als in reinem Wasser, und je grössere Mengen vom fremden Körper im Wasser sich befinden, desto geringer wird die Diffusionsgeschwindigkeit. Um dies an einem Beispiel zu verdeutlichen,

[1]) Die Diffusionskonstanten sind wie gewöhnlich in cm² pro Tag berechnet.

führe ich folgende Ziffern von Lenz[1]) über die unter übrigens gleichen Verhältnissen durch Alkohollösungen vom Prozentgehalt v (nach Volum) hindurch diffundierten Mengen (d) von KJ, NaJ und CdJ_2. Nebenbei steht das Leitungsvermögen (L). Die Tabelle giebt nur Relativzahlen von L und d:

	$^1/_2 KJ$		$^1/_4 KJ$		$^1/_8 KJ$		$^1/_2 NaJ$		$^1/_2 CdJ_2$		$^1/_4 CdJ_2$	
v	d	L	d	L	d	L	d	L	d	L	d	L
0	100	100	51	52	27	27	82	80	84	30	44	18
27·9	50	50	25	25	—	—	38	40	40	14	19	7·5
51·0	38	35	19	18	11	9	—	—	37	9	17	4·5
74·7	29	26	15	13	8	8	27	23	39	6	17	3·5

Die Diffusionsgeschwindigkeit in 27·9-prozentiger Alkohollösung ist also etwa nur halb so gross, wie diejenige in reinem Wasser, und das Verhältnis ist nahezu dasselbe für alle die untersuchten Lösungen. Wird der Alkoholgehalt noch mehr vergrössert, so nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit noch mehr ab, sehr viel für die KJ- und NaJ-Lösungen, dagegen sehr wenig für die CdJ_2-Lösungen.

Genau wie bei der Abnahme des Leitungsvermögens durch Zusatz von Nichtelektrolyten zum Lösungswasser[2]) sind also die Verhältnisse relativ einfach und regelmässig bei geringen Zusätzen, verwickeln sich aber, wenn der Zusatz grösser wird. Aus diesem Grunde wurden auch in den unten angeführten Versuchen allzugrosse Konzentrationen nicht benutzt. Allzukleine kann man auch wegen der relativ grossen Versuchsfehler nicht wohl verwenden.

Die Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit erfolgt, wie diejenige des Leitungsvermögens, etwas langsamer als proportional der Konzentration des Nichtleiters in der Diffusionsflüssigkeit. Wegen der grossen Ähnlichkeit dieser beiden Erscheinungen habe ich für die Berechnung der Diffusionskonstante dieselbe Formel wie für das Leitungsvermögen benutzt, nämlich[3]):

$$D_x = D_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2} x\right)^2.$$

D_x ist die Diffusionskonstante, wenn die Diffusionsflüssigkeit x-normal in Bezug auf den zugesetzten Nichtleiter ist, und α ist ein für den Nichtleiter charakteristischer Koëffizient.

---

[1]) Lenz, l. c., S. 57.

[2]) Arrhenius, Bihang der Stockh. Ak. Diese Ztschr. **9**, 488 (März 1892).

[3]) Arrhenius, l. c. 489.

In den folgenden Tabellen werden ausser Temperatur (t) in Graden und Versuchszeit (z) in Tagen die gefundenen und die nach der obigen Formel berechneten Diffusionskonstanten für jeden Fall tabelliert. Der „Diffusionskörper“, d. h. der Körper, welcher in der Flüssigkeit ungleichmässig verteilt ist, und welcher am Anfang des Versuches ausschliesslich im untersten (bei NH_3 im obersten) Viertel der Flüssigkeit befindlich ist, wird in der Konzentration angegeben, welche er am Anfang des Versuches in dieser Schicht besitzt. Die „Diffusionsflüssigkeit“, d. h. das Lösungsmittel, in welchem der Diffusionskörper gelöst ist und welche dieselbe Zusammensetzung hat wie die drei vom Versuchskörper anfangs freien Schichten, ist nach ihrer Zusammensetzung in diesen Schichten angegeben. Wenn z. B. der Diffusionskörper als $^4/_7$-n. $NaCl$ und die Diffusionsflüssigkeit als $^5/_7$-n. Rohrzuckerlösung angegeben wird, so bedeutet dies, dass in den obersten drei Vierteln der Versuchsflüssigkeit $^5/_7 \cdot 342 = 244$ g Rohrzucker pro Liter sich befinden, und dass im unteren Viertel ausser den 244 g Rohrzucker noch $^4/_7 . 58{\cdot}5 = 33{\cdot}4$ g $NaCl$ pro Liter aufgelöst sind. Alle Angaben über die Normalität sind nach Molekular- (nicht Äquivalent-)gewichten berechnet. Nach diesen Erörterungen können wir direkt zu den Versuchsdaten übergehen.

t	z	K Diffusionskörper	F Diffusionsflüssigkeit	Diffusionskonstante bei t^0	bei 12°	ber.	ber.$_1$	α
9·7	2·78	$^4/_7$-n. $NaCl$	Wasser	0·891	0·906	—	—	
9·7	2·84	„	$^5/_{28}$-n. Rohrzucker	0·747	0·800[1]	0·804	0·814	
9·7	2·88	„	$^5/_{14}$-n. „	0·666	0·713	0·710	0·721	
9·7	3·02	„	$^5/_7$-n. „	0·502	0·537	(0·537)	(0·537)	64·4
8·2	2·75	1-n. $NaCl$	Wasser	0·805	0·901	—	—	
8·9	2·85	„	$^1/_2$-n. Äthylalkohol	0·757	0·829	0·842	0·849	
8·9	2·74	„	1-n. „	0·710	0·778	0·786	0·797	
8·9	2·71	„	2-n. „	0·623	0·683	0·677	0·693	
8·9	2·68	„	4-n. „	0·444	0·486	(0·486)	(0·486)	13·3
7·6	3·01	1-n. NH_3	Wasser	1·16	1·42	—	—	
7·6	2·73	„	$^3/_{32}$-n. Rohrzucker	1·12	1·36	1·34	1·35	
7·6	2·77	„	$^1/_4$-n. „	0·98	1·20	1·20	1·22	
7·6	2·81	„	$^1/_2$-n. „	0·82	1·00	(1·00)	(1·00)	64·4
12·5	0·97	$^1/_2$-n. $NaOH$	Wasser	1·162	1·146	—	—	
12·5	1·71	„	1-n. Äthylalkohol	1·015	1·001	1·007	1·021	
12·5	1·75	„	2-n. „	0·871	0·859	0·878	0·896	
12·5	1·79	„	4-n. „	0·654	0·645	(0·645)	(0·645)	12·5

Zur Vergleichung mit den nach obenstehender Formel berechneten Werten der Diffusionskonstanten sind andere Werte (unter ber.$_1$) an-

[1]) Der Temperaturkoëffizient der Diffusionskonstante für Diffusionsflüssigkeiten, welche einen Fremdkörper enthalten, ist gleich demjenigen für rein wässerige Diffusionsflüssigkeit gesetzt, was bei den kleinen hier in Frage kommenden Temperaturintervallen ganz unbedenklich sein dürfte. (Vgl. Arrhenius l. c. 507.)

geführt, welche gefunden sind unter Annahme, dass die Diffusionskonstante proportional x abnimmt.

Wie leicht ersichtlich, stimmt die oben gegebene Formel nicht unbedeutend besser und giebt mit genügender Genauigkeit die Versuchsdaten wieder. Dass diese Formel bis zu etwas grösseren Konzentrationen hier genügt, als bei den Versuchen über das Leitungsvermögen (wo sie nur bis zu etwa 10 Volumprozent anwendbar war), rührt von zwei Umständen her. Teils ist die Latitude der Versuchsfehler hier viel (4 mal) grösser, teils ist auch die Leitungsfähigkeit, ausser durch die Reibung der Ionen, auch in hohem Grade von der Veränderlichkeit des Dissociationsgrades abhängig, während die Diffusion von diesem letzten Umstand nur relativ wenig beeinflusst wird [1]).

Der Koëffizient α ist offenbar in hohem Grade von der Diffusionsflüssigkeit, dagegen wenig von dem Diffusionskörper abhängig, um nach den vorhin gegebenen Ziffern zu urteilen. Um die Veränderlichkeit von α mit der Natur des diffundierenden Körpers näher zu untersuchen, habe ich, ausser den oben angeführten, folgende Versuche angestellt.

t	z	K	F	D_t	D_{12}	α
4·7	13·79	$^1/_2$-n. Rohrzucker	Wasser	0·215	0·284	—
5·0	15·84	„	2-n. Alkohol	0·142	0·199	19·1
13·4	1·88	1-n. NH_3	Wasser	1.50	1·42	—
13·4	1·78	„	2-n. Alkohol	1·14	1·08	12·8
13·3	2·04	1-n. Essigsäure	Wasser	0·763	0·739	—
13·5	2·63	„	2-n. Alkohol	0·556	0·528	15·5
11·6	2·91	1-n. $NaCl$	Wasser	0·891	0·901	—
11·6	2·98	„	1-n. Essigsäure	0·815	0·824	8·6

Die erniedrigende Einwirkung des Alkoholzusatzes auf die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Körper ist etwas verschieden. Am grössten ist die Einwirkung auf Rohrzucker und Essigsäure, die Ziffern für Ammoniak, Chlornatrium und Natronhydrat sind sehr wenig voneinander verschieden (12·8, 13·3 und 12·5) und stimmen auch sehr nahe mit den von Lenz für verschiedene Salze gefundenen überein. Aus Lenz' Ziffern für 27·9-prozentige Alkohollösungen berechnet man

für $^1/_2$ KJ	$\alpha = 12·1$	$t = 18^0$
$^1/_4$ KJ	$\alpha = 12·4$	„
$^1/_2$ NaJ	$\alpha = 13·2$	„
$^1/_2$ CdJ_2	$\alpha = 12·8$	„
$^1/_4$ CdJ_2	$\alpha = 14·1$	„

[1]) Eine ähnliche Bemerkung ist schon von Lenz gemacht (Lenz l. c. S. 58).

Die nahe Übereinstimmung zwischen dem Einfluss des Alkoholzusatzes auf die Diffusionsgeschwindigkeit und auf das Leitungsvermögen ist schon aus den oben angeführten Ziffern von Lenz ersichtlich. Aus den Ziffern für das Leitungsvermögen von $^1/_{200}$-normalem Chlornatrium mit 20-prozentiger Alkohollösung resp. 6·27-prozentiger Rohrzuckerlösung berechnet sich α zu 12·7 resp. 69·1 bei 25°. Eine Korrektion für den Einfluss der Temperatur (von 25° zu 8°9 resp. 9°7) würde diese Ziffern zu 13·4 resp. 73·2 [1]) verändern, welche innerhalb der Versuchsfehler mit den oben gefundenen 13·3 und 64·4 übereinstimmen. Auch die Einwirkung von Alkohol auf die Diffusion von $NaOH$ (12·5) stimmt sehr gut mit derjenigen von demselben Körper auf die Leitfähigkeit von KOH (11·0 bei 25° korrigiert zu 11·6 bei 12°5). In Übereinstimmung mit Lenz finden wir also, dass für stark dissociierte Körper die Diffusionsgeschwindigkeit sehr nahe mit der Leitfähigkeit parallel geht. Dass dies nicht für die wenig dissociierten Körper wie CdJ_2 mehr zutrifft, geht schon daraus hervor, dass CdJ_2 in dem hier behandelten Fall sich sehr nahe an die stark dissociierten Körper anschliesst, was keineswegs für sein Verhalten bezüglich des Leitungsvermögens stattfindet. Wenn der zugesetzte Körper nicht auf den Dissociationsgrad des Elektrolyten einwirkte, so müsste man erwarten, dass alle Elektrolyte sich wie die stark dissociierten (KJ, $NaCl$ etc.) verhielten. Schon vorhin haben wir diese Voraussetzung für die schwach dissociierten Körper unzutreffend gefunden [2]), was jetzt auch durch die Diffusionsversuche bestätigt wird.

2. Einfluss von fremden gelösten Leitern auf die Diffusionsgeschwindigkeit.

Da ein Zusatz von Nichtleitern zur Diffusionsflüssigkeit die Diffusionskonstante vermindert, ist wohl zu vermuten, dass auch die Leiter (Salze) einen ähnlichen Einfluss ausüben. Bei den Versuchen, welche über diesen Umstand angestellt wurden, habe ich für gewöhnlich Essigsäure und Ammoniak als Diffusionskörper benutzt. Wenn man diese Körper mit einem fremden Salz von einer starken Säure und

[1]) Der α-Wert für die Leitfähigkeit von stark dissociierten Körpern bei Zusatz von verschiedenen Nichtleitern ändert sich, wenn die Temperatur von 25° zu 43° wächst, um im Mittel 7 Prozent des Wertes bei 25°. (Vgl. Diese Ztschr. 9, 507. 1892.) Der daraus berechnete Wert der Änderung pro Grad ist bei den oben ausgeführten Korrektionen benutzt.

[2]) Arrhenius, l. c. S. 503.

einer starken Basis zusammenbringt, so wird die Verteilung der Ionen äusserst wenig verändert, so dass man das System von z. B. CH_3COOH-Molekeln, H-Ionen und CH_3COO-Ionen als von dem Salzgehalt unabhängig betrachten kann[1]). Die geringe Menge von H- und CH_3COO-Ionen, in diesem Fall nicht 1 Prozent von der Totalmenge, kann überhaupt vernachlässigt werden. Dasselbe gilt für die Ionen (OH und NH_4) der Ammoniaklösung. Die Salze, welche untersucht wurden, waren ausser Natriumacetat und NH_4Cl nur Salze von K und Na mit Cl, NO_3 oder SO_4. Einige Versuche wurden auch mit Salzen vom Typus $CaCl_2$ und Essigsäure als Diffusionskörper angestellt, sie ergaben aber so unregelmässige Resultate, dass ich sie diesmal ausser acht lassen musste. Die Versuche, welche genau wie die vorhin erwähnten ausgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

t	z	K	F	D_t	D_{12}	Erniedrigung in %
4·7	13·79	½-n. Rohrzucker	Wasser	0·215	0·284	
4·7	14·05	„	1-n. $NaCl$	0·188	0·248	12·7
13·4	0·93	1-n. NH_3	Wasser	1·50	1·42	
13·4	0·91	„	1-n. NH_4Cl	1·48	1·40	1·4
12·5	0·85	„	1-n. $NH_4(SO_4)_{1/2}$	1·32	1·30	8·5
12·5	0·875	„	1-n. $Na(SO_4)_{1/2}$	1·21	1·20	15.5
13·3	2·04	1-n. CH_3COOH	Wasser	0·766	0·739	
12·5	2·75	„	1-n. $NaCH_3CO_2$	0·551	0·542	25
12·3	1·86	„	½-n. $NaCH_3CO_2$	0·655	0·649	12·2
9·9	2·89	„	1-n. $NaCl$	0·632	0·676	8·5
12·5	2·73	„	6/7-n. $NaNO_3$	0·733	0·720	2·6
12·3	2·72	„	1-n. KCl	0·745	0·737	0·3

Die Einwirkung des Zusatzes von $NaCl$ auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Rohrzucker ist etwas grösser als diejenige auf Essigsäure; es verhält sich $NaCl$ also in dieser Beziehung wie Alkohol. Sehr deutlich ist der nahe Zusammenhang zwischen der Einwirkung der Salzzusätze auf die Diffusionsgeschwindigkeit und auf die Fluidität, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

1-n. KCl	0·997	1·013	
1-n. NH_4Cl	0·986	1·024	
1-n. $NaNO_3$	0·97	0·937	
1-n. $NaCl$	0·915	0·932	
1-n. $NH_4(SO_4)_{1/2}$	0·915	0·905	[$K(SO_4)_{1/2}$]
1-n. $Na(SO_4)_{1/2}$	0·845	0·814	
1-n. $NaCH_3CO_2$	0·75	0·719	

Die Einwirkung des Salzzusatzes auf die Fluidität ist im allgemeinen etwas grösser als diejenige auf die Diffusion. Dies wird noch

[1]) Arrhenius, Diese Ztsch. 5, 9. 1890.

deutlicher, wenn man bedenkt, dass der Einfluss bei Erhöhung der Temperatur verkleinert wird, und dass die Diffusionsversuche bei etwas niedereren Temperaturen als die Fluiditätsversuche angestellt sind. Die früher vorgeschlagene[1]) und auch bisweilen angewandte Korrektion der Leitungsfähigkeit der Salze für die innere Reibung, wobei die innere Reibung selbst als Korrektionsfaktor angewandt wurde, dürfte folglich etwas zu grosse Werte ergeben haben.

Dass die Reibung der Ionen gegen die Lösung nicht der inneren Reibung genau proportional, sondern nur damit analog ist, wurde immer von den Beobachtern auf diesem Gebiet hervorgehoben[2]), und diese Meinung wird wohl auch durch die oben angeführten Messungen bestätigt. Es liegt aber hier eine Möglichkeit vor, den Einfluss des Salzgehaltes auf die Reibung der Ionen mit grosser Annäherung zu bestimmen. Da Essigsäure (durch Anwesenheit von Nichtleitern) stärker in ihrer Diffusionsgeschwindigkeit beeinflusst wird, als die Salze, so wäre sie zur Ermittlung dieser Umstände als Diffusionskörper nicht so geeignet wie z. B. Ammoniak, welches den Salzen in dieser Beziehung sehr nahe kommt.

Die oben gegebenen Ziffern genügen nicht, um die höchst erwünschte Korrektion der Leitfähigkeit in Bezug auf die durch den Salzgehalt veränderte Reibung der Ionen mit ausreichender Genauigkeit berechnen zu erlauben. Es ist aber unschwer sich zu überzeugen, dass diese Korrektion einmal die jetzt befindlichen Verschiedenheiten in dem Dissociationsgrade der Salze von derselben Klasse (z. B. vom Typus KCl) zum grössten Teile ausgleichen wird. Ebenso wird die Abweichung zwischen dem berechneten und dem beobachteten Gefrierpunkte von nicht allzu verdünnten Salzlösungen durch eine solche Korrektion etwas vermindert werden. Für die Berechnung eines angenäherten Korrektionswertes bei der Berücksichtigung des Einflusses vom Gehalt an Elektrolyt bei den unten erwähnten Messungen dürften aber die oben angestellten Betrachtungen genügen.

Wie aus der Beobachtung über die Beeinflussung der Diffusionsgeschwindigkeit durch $^1/_2$-n. und 1-n. Natriumacetatlösung hervorzugehen scheint, ist diese Einwirkung dem Salzgehalte der Diffusionsflüssigkeit sehr nahe proportional (wenn nicht grössere Salzmengen angewendet werden). Die bei dem Nichtelektrolyten benutzte etwas kompliziertere Berechnungsweise scheint keine Resultate zu ergeben, welche ihre Anwendung in diesem Fall wünschenswert erscheinen liesse.

[1]) G. Wiedemann, Elektrizität **2**, 946. 1883.
[2]) G. Wiedemann, Elektrizität **2**, 946 und 952. 1883.

4. Über den Mechanismus der Diffusionserscheinungen.

Man stellte sich früher die Ursache der Diffusion als eine Anziehung zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und des gelösten Körpers vor. Dem gegenüber steht die moderne Anschauung, dass die Diffusion eine Folge des osmotischen Druckes sei, welcher wiederum betreffs verdünnter Lösungen von den Bewegungen der Molekeln herrühren soll[1]). Mit Hilfe der alten Anschauung hat man, so viel ich weiss, ausschliesslich die Qualität, aber nie die Quantität der Erscheinungen zu erklären gesucht, während die modernen Ansichten ihre Überlegenheit durch glückliche Schlüsse in Bezug auf die Quantität der Diffusion erwiesen. Aber so gross war die Anhänglichkeit an den alten Ideen, dass man ohne die Folgerungen derselben in quantitativer Hinsicht festzustellen zu versuchen, einen Beweis für dieselben gegen die modernen Ansichten in dem Umstande sah, dass „man schwerlich eine Einwendung gegen die Annahme finden könnte, dass der osmotische Druck eine Folge sei der Anziehungskraft zwischen der Lösung“ (gelösten Molekeln) „und den Molekeln des reinen Wassers“ (des Lösungsmittels[2]).

Obgleich eine derartige Opposition nicht wohl viel Aufmerksamkeit beanspruchen dürfte, will ich doch im folgenden die Folgerungen quantitativer Natur aus den alten Anschauungen zu entwickeln versuchen, um dieselben mit der Erfahrung zu vergleichen.

Wir nehmen ein Beispiel.

Es sei unterhalb der Fläche A eine Rohrzuckerlösung, oberhalb derselben Wasser. Die Anziehung zwischen zwei Rohrzuckermolekeln muss kleiner sein, als diejenige zwischen einer Rohrzuckermolekel und dem Wasser, welches den Platz einer Rohrzuckermolekel einnehmen würde (vorausgesetzt, dass der Abstand gleich ist). Denken wir uns eine Rohrzuckermolekel R in der Oberfläche A, so können wir das oberhalb A befindliche Wasser als ein Spiegelbild von der Rohrzuckerlösung uns vorstellen, in welchem ein Teil (W_1) des Wassers genau entsprechende Stellen im Wasser einnimmt, wie das Lösungswasser (W)

[1]) Dies wegen der analogen Annahme betreffs der Gase.

[2]) Pupin, Der osmotische Druck. Inaug.-Diss. Berlin 1889.

in der Zuckerlösung. Der andere Teil (W_2) nimmt entsprechende Stellen ein, wie die Zuckermolekeln (r) unterhalb A. Die betrachtete Rohrzuckermolekel R wird dann genau gleich stark von dem Wasser W_1, wie von dem Lösungswasser W angezogen. Die Kraft, mit welcher R in die Höhe gezogen wird, ist gleich der senkrechten Komponente der Differenz zwischen der Anziehung zwischen R und W_2 und der Anziehung zwischen R und r.

Verdoppeln wir nun die Anzahl der Rohrzuckermolekeln, so wird auch die Anzahl der eine gegebene Rohrzuckermolekel R anziehenden Wasserteilchen verdoppelt. Mit anderen Worten, eine jede Rohrzuckermolekel wird mit der doppelten Kraft in die Höhe getrieben. Wenn wir uns weiter, wie allgemein angenommen, vorstellen, dass die Reibung, welche die Molekeln gegen das Wasser erleiden, ihrer Geschwindigkeit in der Diffusionsrichtung proportional ist[1]), so muss die Geschwindigkeit, mit welcher eine jede Rohrzuckermolekel (R) in die Höhe sich bewegt, der treibenden Kraft proportional sein. Mit anderen Worten, wenn die Rohrzuckermenge im unteren Teil des Diffusionsgefässes verdoppelt wird, so wird die diffundierende Menge, welche der Anzahl von diffundierenden Teilen und ihrer Geschwindigkeit proportional ist, in erster Annäherung dem Quadrate der Konzentration des Rohrzuckers in dem untersten Teil proportional sein.

Wenn wir also zwei gleiche Diffusionsgefässe voraussetzen und in dem einen überall die Konzentration der Diffusionskörper doppelt so gross ist, wie an entsprechenden Stellen in dem anderen, so wird durch eine beliebige Fläche in der ersten Flüssigkeit viermal so viel von dem Diffusionskörper hindurchgehen, als durch die entsprechende Fläche in der zweiten Flüssigkeit.

Dies bedeutet wiederum, dass der Diffusionskoëffizient der Konzentration proportional zunehmen muss.

Dagegen geht es aus der kinetischen Theorie hervor, wie dieselbe für Gase von Stefan und für Lösungen von Nernst entwickelt worden

---

[1]) Diese Annahme ist übrigens wohl die einzige, welche mit der Annahme vereinbar ist, dass die diffundierenden Molekeln dadurch in ihrer Bewegung verhindert werden, dass sie anderen Wassermolekeln begegnen, an welchen sie zurückprallen. Der Beweis dafür findet sich in einer Arbeit von Stefan über die Bewegungswiderstände bei Gasmolekeln (Wien. Ber. **65**, 355, Abth. 2. 1872). Die darin gezogenen Schlüsse gelten aber auch für Flüssigkeitsmolekeln, sobald man bei ihnen eine merkbare translatorische Bewegung annimmt, was wohl allgemein geschieht. Übrigens haben wir bei der Bewegung der Ionen in einer Flüssigkeit einen vollkommen analogen Fall, in welchem die Proportionalität der Reibung mit der Geschwindigkeit streng gültig ist (Ohmsches Gesetz).

ist, dass in dem oben angeführten Beispiel, nachdem die doppelte Kraft auf die doppelte Anzahl von Molekeln wirkt, die Geschwindigkeit der Molekeln in beiden Fällen gleich sein muss. Der Diffusionskoëffizient soll also in diesem Fall von der Konzentration unabhängig sein (das Ficksche Gesetz).

Nun kommen kleine Modifikationen in beiden Fällen in Betracht, weil die Reibung der Molekeln mit dem Gehalt sich etwas verändert, und im zweiten Fall, weil die treibende Kraft, der osmotische Druck, der Konzentration nicht vollkommen proportional ist (wie für äusserst verdünnte Lösungen). Wie gross aber die Korrektionen für diese beiden Umstände sind, das können wir mit genügender Annäherung aus den oben gegebenen Messungen und aus den Gefrierpunkten der Lösungen schätzen.

Wenn wir uns zwischen dem Wasser und der Lösung eine unendlich dünne Scheidewand gelegt denken, welche nur für Wasser durchlässig ist, so wird das Wasser durch diese Wand in Richtung nach unten mit einer Kraft gezogen, welche derjenigen Kraft gleich ist, mit welcher alle Rohrzuckermolekeln in die Höhe getrieben werden. Diese Kraft, welche offenbar der Fläche der Scheidewand proportional ist, ist pro Flächeneinheit gleich dem osmotischen Druck. Wir finden also, dass nach der Anschauung, dass die Anziehung zwischen Wasser und gelöstem Körper den osmotischen Druck verursacht, dieser dem Quadrat der Konzentration proportional sein muss. Nach der herrschenden kinetischen Theorie des osmotischen Druckes muss er aber der Konzentration direkt proportional sein. Wirken beide Umstände gleichzeitig, so wird

$$\pi = AK + BK^2$$

(wo π osmotischer Druck, K Konzentration, A die Gaskonstante mal der Temperatur und B eine Konstante ist, welche ein Mass giebt für die Differenz zwischen den Anziehungen: Lösungsmittel-gelöster Körper und gelöster Körper - gelöster Körper).

Wenn K sehr klein ist, verschwindet BK^2 gegen AK, d. h. in diesem Fall gelten dieselben Gesetze als für ideale Gase. Je nachdem B positiv oder negativ ist, muss der Quotient π/K (für nicht dissociierte Körper) mit wachsendem K zu- oder abnehmen. Beide Fälle kommen recht häufig vor. Wenn Wasser als Lösungsmittel verwendet wird, so ist für gewöhnlich B positiv, und es ist schon lange hervorgehoben, dass dies auf starker Anziehung zwischen Wasser und gelöstem Körper beruhen kann. Auch ist auf einige Umstände hingewiesen

worden, welche eine solche Ansicht wahrscheinlich machen[1]). Zu diesen kommt jetzt ein anderer Umstand, nämlich dass der Quotient π/K wirklich nach den Versuchen sehr nahe durch einen linearen Ausdruck $A+BK$ dargestellt wird, wie ich schon hervorgehoben habe.

Der oben abgeleitete Ausdruck für die Grösse des osmotischen Druckes stimmt in bester Weise mit der Erfahrung. Die Behauptung, welche wiederholt als die richtige aufgestellt wurde, nämlich, dass in Lösungen von äusserster Verdünnung der osmotische Druck durch die Anziehung erklärt werden könnte, erweist sich als vollkommen unhaltbar. Dagegen macht sich die Anziehung bei höheren Konzentrationen geltend (besonders bei wässerigen Lösungen), und dadurch werden die beobachteten Abweichungen von den idealen Gasgesetzen erklärlich. In einer jüngst erschienenen Abhandlung macht Herr Dieterici wiederum auf die Abweichungen bei höheren Konzentrationen aufmerksam, und meint, dieselben wären schwerlich mit der Dissociationstheorie vereinbar[2]); dagegen möge es hervorgehoben werden, dass diese Abweichungen schon in den ersten Arbeiten über die Dissociationstheorie berücksichtigt wurden, und dass ein Versuch zur Erklärung derselben, welcher mit dem oben näher ausgeführten völlig übereinstimmt, angedeutet wurde. Es muss folglich zugegeben werden, dass die Dissociationstheorie schon vom Anfang die richtige Stellung einnahm. Dass in den ersten Arbeiten die hauptsächliche Aufmerksamkeit dem ersten Gliede (AK) im Ausdrucke für π zugewendet wurde, war ja auch in jeder Hinsicht vollkommen zweckmässig. Jetzt, da die Unabhängigkeit dieses Gliedes von der Natur sowohl des gelösten Körpers als des Lösungsmittels vollkommen konstatiert (diese Unabhängigkeit ist für die reine Anziehungstheorie absolut unerklärlich) und damit auch die kinetische Theorie als richtig anerkannt ist, kann man zum Studium des Koëffizienten B, welcher sachgemäss im höchsten Grade von der Natur des Lösungsmittels und des gelösten Körpers abhängig ist, übergehen.

Untersuchen wir jetzt näher den ziemlich komplizierten Fall, dass wir zwei isosmotische Lösungen (d. h. von gleichem osmotischen Druck) übereinander geschichtet haben, z. B. unten 1-n. Rohrzucker und oben 1·35-n. Alkohol (diese Lösungen haben denselben Gefrierpunkt).

In diesem Fall wird das Wasser ebenso stark von der unteren wie von der oberen Lösung angezogen, es wird folglich in Ruhe bleiben.

---

[1]) Arrhenius, Diese Ztschr. 2, 500. 1888. Bihang der Stockh. Ak. 14, Afd. 1, No. 9. S. 14. 1888.

[2]) Dieterici, Wied. Ann. 42, 536. 1891. 45, 233. 1892.

Wir werden jetzt diejenigen Kräfte näher ins Auge fassen, welche die Rohrzuckermolekeln hinaufzutreiben streben. Wenn der Alkohol im oberen Teil nicht vorhanden wäre, so würde eine Rohrzuckermolekel von einigen Wassermolekeln W_2 des Wassers angezogen werden, welche symmetrisch liegen mit dem von den Rohrzuckermolekeln im unteren Teil deplacierten Wasser (11·72 Mol. Wasser für je eine Mol. Rohrzucker). Jetzt denken wir uns 1·35 Mol.[1]) Alkohol ins obere Wasser hineingesetzt, und dafür (das Volumen soll konstant bleiben) 3·013 · 1·35 = 4·06 Mol. Wasser weggenommen. Die totale Anziehung des Rohrzuckers nach oben wird nach dieser Veränderung gleich der Anziehung von 7·66 Mol. Wasser, vergrössert um die Anziehung von 1·35 Mol. Alkohol, die Anziehung nach unten wird wie vorhin gleich derjenigen von 1 Mol. Rohrzucker. Die hinauftreibende Kraft wird also nicht unbedeutend geschwächt werden, denn man nimmt doch an, dass Rohrzucker viel stärker von Wasser als von Alkohol angezogen wird (aus Gründen, welche auf die sehr verschiedene Löslichkeit des Rohrzuckers in Wasser und in Alkohol beruhen). Noch viel auffallender wird diese Verschiedenheit, wenn wir anstatt Rohrzucker Chlorwasserstoff im unteren Teil annehmen (oben 1 Mol. Alkohol, unten 0·5 Mol. HCl). Die Anziehung nach oben einer HCl-Molekel (nach der alten Ansicht sind diese als nicht dissociiert anzusehen) in der Grenzschicht wird gleich derjenigen der von 0·5 Mol. HCl deplacierten (0·52) Wassermolekeln, vermindert um diejenige der von 1 Mol. Alkohol deplacierten (3·01) Wassermolekeln. Dazu kommt die Anziehung von 1 Mol. Alkohol, vermindert um diejenige von 0·5 Mol. HCl. In Summa kann diese Anziehung A mit Hilfe der folgenden Formel versinnlicht werden:

$$A = 1 . (C_2H_5OH \rightarrow HCl) - 0{\cdot}5\,(HCl \rightarrow HCl) - 2{\cdot}49\,(H_2 . O \rightarrow HCl).$$

Da nun ohne Zweifel die Anziehung zwischen HCl und H_2O grösser ist, als diejenige zwischen HCl und C_2H_5OH (nach der gewöhnlichen Anschauung), so müsste man erwarten, dass die HCl-Molekeln gar nicht hinaufwanderten, sondern vielmehr hinuntergetrieben werden würden. Dasjenige, was oben für eine Molekel in der Grenzschicht abgeleitet worden ist, gilt ebensogut für eine an anderer Stelle

---

[1]) Eigentlich sollte man sagen 1·35 mal soviele Alkoholmolekeln, als es im unteren Wasser Rohrzuckermolekeln giebt. Die angewandte Verkürzung und ähnliche im folgenden dürften zu keinen Missverständnissen Anlass geben. Wie viele Wassermolekeln von einer Molekel eines beliebigen gelösten Körpers deplaziert werden, kann leicht mit Hilfe der Tabellen über spezifische Gewichte der Lösungen ermittelt werden (vgl. unten).

befindlichen Molekel, wie leicht zu ersehen ist, wenn man die symmetrisch liegenden und gleich wirkenden Partien wegnimmt, nämlich teils diejenige, welche von der durch die betreffende Molekel gehende Horizontalebene und die Grenzebene eingeschlossen wird, teils das unter der Molekel liegende gleich grosse Stück. Man konnte folglich in diesem Fall nach der alten Anschauung erwarten, dass die Diffusion (im zuerst betrachteten Beispiel) stark geschwächt werden würde (wegen der überlegenen Anziehung des Wassers) oder sogar ganz ausbliebe oder negativ ausfiele (im zweiten Beispiel).

Die kinetische Theorie verlangt dagegen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des im unteren Teil gelösten Körpers ungefähr dieselbe bleibt, indem die Bewegungen seiner Molekeln davon unabhängig sind, ob im oberen Teil reines Wasser oder Wasser mit einem darin gelösten Körper sich befindet. Die Reibung wird natürlich um ein wenig verändert, was wir leicht mit Hilfe der oben gegebenen Zahlen in Rechnung bringen können. Ausserdem wird die Anziehung auch ein meistens negatives Korrektionsglied ergeben, wie die unten stehenden Ziffern erweisen, dessen Grösse aber sehr schwer zu schätzen ist.

Bei den in der nächstfolgenden Tabelle aufgeführten Versuchen wurde unten (im untersten Viertel der Flüssigkeit) die erst angegebene Lösung geschichtet, darauf kamen die oberen drei Viertel von der zweiten Lösung. (In den Fällen, wo Ammoniak oder Chlorwasserstoff in Lösungen von Chlornatrium diffundierten, war die Lage der Flüssigkeiten umgekehrt.) Die berechneten Werte der Diffusionsgeschwindigkeit sind unter der Annahme ermittelt, dass die Diffusionskonstante ebenso gross ist, als wenn der in den drei Vierteln von der Flüssigkeit aufgelöste Körper in der ganzen Flüssigkeit gleichmässig verteilt wäre, was mit Hilfe der oben (S. 60) gegebenen Ziffern leicht ausgeführt werden kann. Für ammoniakalische Flüssigkeiten habe ich dieselbe Diffusionskonstante wie für reines Wasser angenommen, da die innere Reibung der ammoniakalischen Lösungen von kleinerem Gehalt als 1-normale Lösungen nur äusserst wenig von der inneren Reibung des reinen Wassers abweichen (1-n. NH_3 hat bei 19° eine innere Reibung welche nur 1·018 mal grösser als diejenige des Wassers ist). Zuletzt steht die Zahl (a) der anziehenden Wassermolekeln in den oberen Schichten, welche einer Molekel des Diffusionskörpers entsprechen. Nach der alten Ansicht müsste die Diffusionskonstante (für einen bestimmten Diffusionskörper) ungefähr dieser Zahl proportional sein.

t^0	s	K	F	Diffusionskonstante			
				bei t^0	bei 12^0	ber.	α
		1-n. NH_3	Wasser		1·42	—	1·295
8·0	1·79	„	$^1/_3$-n. $NaCl$	1·17	1·40	1·39	0·966
8·0	1·84	„	$^2/_3$-n. $NaCl$	1·11	1·33	1·36	0·637
		1-n. Rohrzucker	Wasser	—	0·251	—	11·72
5·0	14·99	„	0·6-n. $NaCl$	0·189	0·246	0·235	11·13
4.7	13·97	„	1-n. NH_3	0·203	0·267	0·251	10·43
5·3	16·82	„	1·2-n. Alkohol	0·158	0·196	0·207	8·10
		1-n. Essigsäure	Wasser		0·739	—	2·876
13·5	2·60	„	1-n. Alkohol	0·669	0·656	0·655	— 0.137
11·0	0·71	$^1/_2$-n. HCl	Wasser	2·03	2·07	—	0·521
8·3	1·24	„	$^3/_4$-n. Alkohol	1·65	1·84	1·93	— 1·74
8·3	1·22	„	1·5-n. „	1·46	1·63	1·79	— 4·00
8·3	0·98	1-n. HCl	0·67-n. $NaCl$	3·07	3·43	2·00	— 0·137
8·3	1·01	„	0·33-n. „	2·62	2·93	2·05	+ 0·192

Ausserdem sind zwei Versuche mit gegenseitiger Diffusion von 1-n. Ammoniak gegen 0·75 resp. 1·5-n. Alkohol angestellt worden. Diese Versuche gaben keine brauchbaren Resultate, offenbar, weil Strömungen darin zufolge der Diffusion entstanden waren. Es lagen nämlich am Anfang der Versuche die drei Viertel von den Alkohollösungen oben, sie waren leichter als die normale Ammoniaklösung. Durch die Diffusion gleicht sich der Alkoholgehalt schneller aus als der Ammoniakgehalt, wodurch es geschehen kann, dass die unteren H_3N-haltigen Schichten die leichtesten werden (NH_3-Lösungen sind etwas leichter als Wasser) wonach Strömungen auftreten müssen.

Die berechneten Werte, wobei jedoch wegen Mangel an Daten von der Anziehung abgesehen wurde, stimmen im allgemeinen recht gut mit den beobachteten überein.

Daraus wird man schliessen dürfen, dass die Anziehung im grossen vernachlässigt werden kann. Die Abweichungen, welche vorkommen (ausser für $NaCl$ und HCl) sind von ungefähr der Grössenordnung, welche man wegen der Anziehungskorrektion erwarten könnte. Sie erreichen im Mittel etwa 4 Prozent, im extremsten Fall (0·5-n. HCl mit 1·5-n. Alkohol) 9 Prozent. Von einer annähernden Proportionalität zwischen Diffusionskonstante und Zahl der anziehenden Wassermolekeln kann auch nicht im entferntesten die Rede sein.

Ausserordentlich viel grösser ist die Abweichung zwischen den beobachteten und berechneten Ziffern in den zwei letzterwähnten Versuchen. Ich komme später ausführlich auf diesen Umstand zurück, welcher aus dem Dissociationszustande der Elektrolyte vollkommen erklärlich wird.

Die kinetische Betrachtungsweise bewährt sich also vollkommen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse mit der alten Ansicht, dass die Diffusion von Molekularanziehungen herrührt.

In einigen Fällen, wie z. B. 0·5-n. HCl, kombiniert mit Alkohol, 0·67-n. $NaCl$ oder Essigsäure mit Alkohol, müsste man erwarten, dass die Diffusion beinahe aufhören würde (oder sogar negativ ausfiele, in welchem Fall der Diffusionskörper in der untersten Schicht sich nach unten konzentrieren müsste). Da die oben angegebenen Flüssigkeiten nicht genau untereinander isotonisch sind, habe ich die obenstehende Tabelle durch einfache lineare Interpolation (oder im Falle des Rohrzuckers durch eine kleine Extrapolation) umgerechnet. Dass man zu einer solchen Berechnungsweise vollkommen berechtigt ist, erhellt aus der ganz regelmässigen und sehr schwachen Veränderlichkeit der Diffusionskonstante in Bezug auf die Menge des im oberen Wasser gelösten Körpers. Die so berechneten Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt. ($t = 12^0$)

K	F	beob.	ber.	a
1-n. NH_3	0·538-n. $NaCl$	1·36	1·37	0·773
1-n. Rohrzucker	0·785-n. $NaCl$	0·244	0·230	10.95
„	1.3 -n. NH_3	0·272	0·251	10·04
„	1·35 -n. Alkohol	0·189	0·201	7·66
1-n. Essigsäure	0·97 -n. „	0·659	0·658	— 0·04
0·5-n. HCl	0·995-n. „	1·77	1·88	— 2·48
„	0·554-n. $NaCl$	3·26	(2·02)	— 0·006

Die unter beob. stehenden Ziffern sind die durch Umrechnung aus den oben angeführten Versuchsdaten gefundenen, die unter ber. stehenden sind die mit Rücksicht auf die Reibung korrigierten Werte, welche zufolge der kinetischen Anschauung zu erwarten wären. Unter a steht die Menge des anziehenden Wassers, ein negativer Wert bedeutet folglich, dass die Anziehung des Wassers die Molekeln des Diffusionskörpers hinunter zu treiben strebt, also der Diffusion entgegenarbeitet. Diese Menge (a) wird leicht in folgender Weise berechnet. Die von einem gegebenen gelösten Körper deplacierte Wassermenge ist (wie aus den Tabellen für spezifische Gewichte der Lösungen leicht ersichtlich) pr. Volumseinheit der darin gelösten Menge sehr nahe proportional. In nicht allzu konzentrierten Lösungen deplaciert:

1 Mol.	Ammoniak (NH_3)	1·295	Mol. Wasser (H_2O)
1 „	Chlornatrium ($NaCl$)	0·986	„ „ „
1 „	Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	11·72	„ „ „
1 „	Äthylalkohol (C_2H_6O)	3·013	„ „ „
1 „	Chlorwasserstoff (HCl)	1·042	„ „ „
1 „	Essigsäure ($C_2H_4O_2$)	2·876	„ „ „
1 „	Natron ($NaOH$)	— 0·233	„ „ „

In dem ersten Fall (S. 68), wo 1-n. NH_3 gegen 0·33-n. $NaCl$ gesetzt ist, wird folglich die nach unten[1]) auf eine NH_3-Mol. wirkende Kraft proportional sein der Anziehung

$$0{\cdot}966\,(NH_3 \rightarrow H_2O) + 0{\cdot}333\,(NH_3\text{-}NaCl) - 1\,(NH_3 \rightarrow NH_3).$$

Wohin die Resultante dieser Anziehung gerichtet ist, könnte wohl a priori ziemlich schwer zu entscheiden sein, inzwischen ist es wohl allgemein angenommen, dass die Anziehung des Wassers auf die hier erwähnten leichtlöslichen Körper bedeutend grösser ist als die übrigen vorkommenden Anziehungen. (Übrigens dürfte wohl $1\,(NH_3 \rightarrow NH_3)$ grösser sein als $0{\cdot}333\,(NH_3 \rightarrow NaCl)$.) Folglich müsste die treibende Kraft, wenn in den unteren Schichten reines Wasser oder 0·33-n. $NaCl$ sich befindet, ungefähr im Verhältnisse 1·295 : 0·966 stehen und demnach die Diffusionsgeschwindigkeit D_{12} nach der alten Anschauung im zweiten Fall etwa $^1/_4$ geringer ausfallen, als nach den neuen Ansichten — die Korrektion für die Reibung bleibt in beiden Fällen dieselbe. Dies ist nun keineswegs der Fall, und zwar ist die Abweichung so gross, dass eine Diskussion dieser Möglichkeit überflüssig erscheint. Die vielen Fälle mit den negativen Vorzeichen sind am schlagendsten. Vielleicht würde jemand doch an die Möglichkeit denken, dass die im oberen und unteren Teil gelösten Molekeln für einander eine so grosse Anziehung haben, dass dieselbe immer die anderen Anziehungen überwiegen würde. Dieser letzte Ausweg ist aber in einigen Fällen ausgeschlossen. Nehmen wir eine nicht allzu konzentrierte Lösung von Natronlauge (z. B. 1-n.), so enthält diese eine grössere Anzahl Wassermolekeln, als reines Wasser selbst. Schichten wir also über eine Normallösung von $NaOH$ reines Wasser, so werden die $NaOH$-Molekeln stärker nach unten als nach oben zufolge der Wasseranziehung getrieben. Es kommt noch dazu die Anziehung der $NaOH$-Molekeln aneinander, welche in derselben Richtung wirkt. Es müsste folglich nach der alten Ansicht die $NaOH$-Lösung sich nach unten konzentrieren können. Wie leicht zu ersehen, würde man mit Hilfe dieser Eigenschaft der $NaOH$-Lösungen und der Thatsache, dass die Dampfspannung desselben mit zunehmender Verdünnung kontinuierlich wächst, ein perpetuum mobile konstruieren können. Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass Diffusion auch in diesem Falle eintritt und zwar mit sehr bedeutender Diffusionsgeschwindigkeit (vgl. Abteil. 5). Ebenso wie $NaOH$ verhalten sich $LiOH$ und $Ba(OH)_2$.

---

[1]) Die ammoniakalische Flüssigkeit liegt oben, weil sie die spezifisch leichtere ist.

Es könnte vielleicht überflüssig erscheinen die alten Anschauungen so weit mit Deduktionen ad absurdum zu verfolgen. Dem gegenüber will ich nur bemerken, dass einer der bedeutendsten Gegner der modernen Ansichten mir vorgeschlagen hat, Fälle aufzusuchen, in welchen die Diffusion nach den alten Ansichten ausbleiben, dagegen nach den modernen Ansichten eintreten müsste, um in dieser Weise die Streitfrage zu entscheiden. Dies zeigt wohl sehr deutlich, wie ausserordentlich wenig die alten Ansichten geeignet sind, diese Erscheinungen aufzuklären. Um nicht missverstanden zu werden, will ich nochmals betonen, dass die Anziehungshypothese sehr geeignet ist, um die Abweichungen von den einfachen (Gas-)Gesetzen bei höheren Konzentrationen zu erklären, wozu sie auch weiter unten verwendet werden soll.

4. Diffusion einer starken Säure oder Basis in einer Flüssigkeit, welche ein entsprechendes Salz enthält.

Wir haben schon oben einen beim ersten Anblick sehr eigentümlichen Fall erwähnt, in welchem die Diffusion von Salzsäure durch Zusatz eines fremden Körpers (Chlornatrium) zur Diffusionsflüssigkeit nicht nur nicht verzögert, wie die Diffusion von andern Molekeln z. B. Rohrzucker, Alkohol, Essigsäure u. s. w., sondern sogar in hohem Masse beschleunigt wurde (im Verhältnis 1·66 : 1 resp. 1·41 : 1). Ein solches Verhalten ist nicht mit der Annahme vereinbar, dass die HCl-Molekeln zusammenhängend seien, wie die Molekeln von Rohrzucker, Alkohol u. s. w., wenn wir uns im übrigen auf Seite der kinetischen Anschauung stellen. Vielleicht könnte man den erwähnten Fall durch die Annahme von, übrigens sehr verwickelten, Anziehungen zwischen den HCl- und den $NaCl$-Molekeln einigermassen verständlich machen. Wir können uns aber eine nähere Diskussion dieser Möglichkeit ersparen, da es sich aus den unten angeführten zahlreichen Versuchen ergiebt, dass eine Säure (z. B. HCl) oder Basis erheblich viel schneller diffundiert, wenn in der ganzen Diffusionsflüssigkeit ein entsprechendes Salz gleichmässig verteilt ist, als wenn die Diffusionsflüssigkeit kein Salz enthält. Es sind dann nämlich in den unteren HCl-haltigen Schichten ebensoviele Salzmolekeln pr. Volumseinheit wie in den oberen, die Anziehung wegen der Salzmolekeln muss folglich nach oben ebenso gross sein wie nach unten, und wir müssten, abgesehen von einer kleinen Korrektion wegen der vergrösserten Reibung, dieselbe Diffusionsgeschwindigkeit wie in reinem Wasser erhalten. Die kinetische Theorie und die Theorie der Molekularanziehung führen also in diesem Fall zu genau denselben Schlüssen,

wenn man annimmt, dass die Molekeln der starken Säuren oder Basen zusammenhängen.

Nun ist es aber mit einer „an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit“[1]) erwiesen, dass die starken Säuren und Basen, ebenso wie ihre Salze zum überaus grössten Teil, in nicht allzu konzentrierten Lösungen in ihre Ionen zerfallen sind.

Es wird daher unsere Aufgabe sein, den Einfluss dieses Zerfalls auf die vorliegende Erscheinung zu berechnen. Dabei ist es wohl nicht nötig, die reine Hypothese der Molekularanziehung in Betracht zu ziehen, da diejenigen, welche noch auf diesem alten Standpunkte verbleiben, wohl auch nicht geneigt sind die Theorie der elektrolytischen Dissociation bei ihren Berechnungen zu benutzen. Wir haben aber im vorigen gesehen, dass die kinetische Theorie, ohne Zuhilfenahme von Molekularanziehungen, auch nur für sehr grosse Verdünnungen streng gültig ist. Wir wollen diesen Grenzfall allein behandeln, besonders da derselbe auch in hohem Grade dadurch vereinfacht wird, dass man dann vollkommene Spaltung der Molekeln annehmen darf. Bei höheren Konzentrationen treten viele störende Umstände auf, es entstehen durch die Vereinigung von zwei Ionen Molekeln, deren Reibung gegen das Lösungsmittel unbekannt ist, es kommen weiter die Anziehungen zwischen den beiden Molekelgattungen (Salz und Säure resp. Basis) und den drei Ionen in Betracht, Anziehungen, deren Grössen aus dem jetzt befindlichen Versuchsmaterial keineswegs mit genügender Genauigkeit geschätzt werden können.

Betrachten wir also beispielsweise den Fall, dass wir in unserem Diffusionscylinder unten eine Lösung von HCl und $NaCl$ haben und oben eine Lösung von $NaCl$. Es sei die Verdünnung so gross, dass man mit grosser Annäherung vollkommene elektrolytische Dissociation annehmen darf. Wir wollen dann die Diffusion der H-Ionen, deren Menge durch Titration mit einer Basis bestimmt werden kann, ins Auge fassen.

Bezeichnen wir die Konzentration an einer Stelle in der diffundierenden Lösung in Bezug auf HCl mit $a.m$ und in Bezug auf $NaCl$ mit $a.n$, d. h. die anwesenden Mengen von HCl und $NaCl$ mögen sich wie m zu n verhalten. Die Konzentration der Ionen H, Na und Cl ist dann $a.m$, $a.n$ und $a(m+n)$. Es seien die Beweglichkeiten (d. h. die reciproken Werte der Reibungen) von 1 Grammion dieser Körper resp. λ_H, λ_{Na} und λ_{Cl}. Der osmotische Druck p möge pro cm

[1]) Vgl. die Äusserung von van't Hoff, Diese Ztschr. 5, 322. 1890.

mit dem Wert $-\frac{dp}{dx}$, und das von den Ladungen der Ionen hervorgebrachte elektrische Potential P mit dem Wert $\frac{dP}{dx}$ pro cm² variieren, so wird die durch eine Niveau-Fläche von 1 cm² diffundierende Menge der Ionen pro Zeiteinheit ausgedrückt durch[1]):

$$M_H = a \,.\, m\, \lambda_H \left(\frac{1}{a.m}\frac{dp}{dx} - \frac{dP}{dx}\right) \quad \text{für die } H\text{-Ionen}$$

$$M_{Na} = a \,.\, n\, \lambda_{Na} \left(-\frac{dP}{dx}\right) \quad \text{„ „ } Na\text{-Ionen und}$$

$$M_{Cl} = a\,(m+n)\,\lambda_{Cl} \left(\frac{1}{a(m+n)}\frac{dp}{dx} + \frac{dP}{dx}\right) \quad \text{„ „ } Cl\text{-Ionen.}$$

Nun muss in dem bald erreichten[2]) stationären Zustand die Menge von in einer Richtung wandernden positiven Ionen ($M_H + M_{Na}$) gleich der Menge von in derselben Richtung wandernden negativen Ionen (M_{Cl}) sein, denn sonst würde die elektrische Ladung und damit P sich ändern, d. h. kein stationärer Zustand erreicht sein. Wir bekommen so:

$$\lambda_H \frac{dp}{dx} - \lambda_H a.m \frac{dP}{dx} - \lambda_{Na}\, a \,.\, n \frac{dP}{dx} = \lambda_{Cl} \frac{dp}{dx} + \lambda_{Cl}\, a\,(m+n) \frac{dP}{dx} \quad \text{oder}$$

$$a \,.\, m \frac{dP}{dx} = \frac{dp}{dx} \cdot \frac{m\,\lambda_H - m\,\lambda_{Cl}}{m\,\lambda_H + n\,\lambda_{Na} + (m+n)\,\lambda_{Cl}}$$

Wenn die H-Ionen vollkommen ungestört von elektrischen Kräften diffundierten, in welchem Fall die Diffusionsgeschwindigkeit genau wie für einen nicht elektrolytisch dissociierten Körper zu berechnen wäre, so würde die pr. Zeiteinheit durch eine Niveau-Fläche von 1 cm² wandernde Menge (M'_H) der H-Ionen sein:

$$M'_H = \lambda_H \cdot \frac{dp}{dx}$$

Die wirklich wandernde Menge (M_H) der H-Ionen verhält sich zur Menge M'_H wie

$$\frac{M_H}{M'_H} = \left(\frac{dp}{dx} - a m \frac{dP}{dx}\right) : \frac{dp}{dx} = \frac{(m+n)\,\lambda_{Cl} + n\,\lambda_{Na} + m\,\lambda_{Cl}}{(m+n)\,\lambda_{Cl} + n\,\lambda_{Na} + m\,\lambda_H} = \frac{D}{D'}.$$

Wie $M_H : M'_H$, so verhalten sich auch die Diffusionsgeschwindigkeiten $D : D'$, wovon die letzte nur theoretische Bedeutung hat. Es ist

[1]) Vgl. **Nernst**, Diese Ztschr. **2**, 621. 1888.

[2]) Vgl. **Planck**, Wied. Ann. **39**, 186. 1890.

offenbar, da die theoretische Diffusionsgeschwindigkeit (D') der H-Ionen von der Verdünnung nicht abhängt, dass die wirkliche Diffusionsgeschwindigkeit nur von dem relativen Verhältnis $m:n$ und nicht von den absoluten Werten $m.a$ und $n.a$ bestimmt wird. Die übrige Bedeutung der Formel wird deutlich, wenn wir die verschiedenen λ-Werte einführen. Aus den Ziffern von Kohlrausch[1]) für die Leitungsfähigkeit der Salze bei 18° und den entsprechenden Temperaturkoeffizienten habe ich folgende bei 12° gültigen λ-Werte berechnet.

Ion	H	Cl	Na	K	$^1/_2 Ba$	NH_4	$^1/_2 SO_4$	NO_3	CH_3CO_2	OH
λ (18°)	290	62	37	59	51	59	66	58	34	152
λ (12°)	264	53·8	32·1	51·2	44·3	51·2	57·3	50·3	29·5	136

In dem oben berechneten Beispiel (Diffusion von HCl bei Anwesenheit von $NaCl$) erhalten wir $D:D'$ gleich einem Bruch, dessen Zähler und Nenner übrigens gleich sind, aber die ungleichen Teile $m\lambda_{Cl}$ und $m\lambda_H$ enthalten. Wäre nun $\lambda_{Cl} = \lambda_H$, so wäre auch $D = D'$. Weil aber λ_H (264) bedeutend grösser als λ_{Cl} (54) ist, so fällt D viel kleiner als D' aus. In dem schon früher von Nernst behandelten Falle[2]), dass $n = 0$ ist, d. h. dass kein Salz zugesetzt wird, erhält man $D:D' = 0{\cdot}339$, oder da D' nach Nernst sich zu 6·17 berechnen lässt, wird $D = 2{\cdot}09$. Für einige andere n-Werte bekommen wir folgende D-Werte:

$n =$ 0	0·1	0·2	0·5	1	2	5	10	∞
$D =$ 2·09	2·20	2·30	2·58	2·96	3·52	4·44	5·07	6·17

Die beobachtete Diffusionsgeschwindigkeit D wächst mit n ($m = 1$ angenommen), indem der Bruch $D:D'$ sich asymptotisch der 1 nähert. Für $n = \infty$ wird erst dieser theoretische Wert erreicht. Schon geringe Zusätze von Salz ($NaCl$) genügen, um die Diffusionsgeschwindigkeit merklich zu vergrössern, und anfangs ist die Zunahme der zugesetzten Salzmenge sehr nahe proportional (bis zu $n = 0{\cdot}5$ etwa), die späteren Salzzusätze haben immer geringere Einwirkung. (Hierbei wird gänzlich von der Korrektion abgesehen, welche zufolge der durch den Salzzusatz vergrösserten Reibung der Ionen anzubringen ist, und deren Grösse aus den in der ersten Abteilung gegebenen Ziffern leicht ermittelt werden kann). Verschiedene Salze wirken auch etwas, aber wenig, verschieden, proportional ihrer Leitungsfähigkeit (in äusserster Verdünnung). So verhält sich z. B. die Wirkung von KCl zu derjenigen von $NaCl$,

---

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 193. 1879 und **26**, 196. 1886.

[2]) Nernst, l. c. S. 621.

wie $\lambda_K + \lambda_{Cl} (= 105)$ zu $\lambda_{Na} + \lambda_{Cl} (= 85{\cdot}9)$, so dass 85·9 Teile Chlorkalium genau ebenso stark wirken wie 105 Teile Chlornatrium.

Es ist leicht die oben gegebene Formel für einen beliebigen Fall zu modifizieren, z. B. für den Fall, dass eine Basis (d. h. das OH-Ion) in Anwesenheit von entsprechenden Salzen diffundiert. Da OH schneller wandert, als alle anderen neben ihm vorkommenden Ionen, so ist auch in diesem Fall $D:D'$ ein echter Bruch, welcher mit der Salzmenge bedeutend zunimmt. Wie leicht ersichtlich, kann man auch den entgegengesetzten Fall realisieren, d. h. die Diffusion eines Ions z. B. Cl in HCl verzögern, wenn man $NaCl$ oder ein anderes Salz zusetzt. Ich habe aber nur den ersten Fall, die Beschleunigung der Diffusion durch Salzzusatz, näher experimentell verfolgt, da sie, als nach den älteren Ansichten vollkommen unerklärlich, mit dem grösseren theoretischen Interesse verknüpft war[1]).

Die Versuche wurden genau wie diejenigen in der ersten Abteilung erwähnten angestellt und sind auch in derselben Weise tabelliert. Dabei ist zu bemerken, dass, da das Verhältnis der Konzentration von Säure (oder Basis) und Salz $(m:n)$ sowohl mit der Zeit, wie mit der Höhe in der Lösung stark variabel ist, man durch diese Behandlungsweise des Beobachtungsmaterials einen Mittelwert für die Diffusionskonstante sowohl nach der Zeit wie nach der Höhe erhält. Die Grösse dieses beobachteten Mittelwertes ist für die oberste Schicht am grössten, und darnach kommt die unterste Schicht, welche jedoch sehr nahe denselben Wert ergiebt wie die nächstoberste. Die nächstunterste Schicht, welche für die Berechnung nicht mit Vorteil verwendet werden kann, enthält im allgemeinen etwas geringere Mengen vom Diffusionskörper, als man aus dem Mittelwert von der Diffusionskonstante für die drei übrigen Schichten erwarten könnte. Neben den beobachteten Ziffern sind nach drei verschiedenen unten näher angegebenen Methoden Mittelwerte berechnet (unter ber.$_1$, ber.$_2$ und ber.$_3$), welche dem beobachteten Mittelwert von D entsprechen sollen.

t	s	$K =$ Diffusionskörper	$F =$ Diffusionsflüssigkeit	Diffusionskonstante D				
				bei t^0	bei 12^0	ber.$_1$	ber.$_2$	ber.$_3$
9·5	0·71	1·04-n. HCl	Wasser	1·94	2·09	—	—	—
9·4	0·823	„	0·67-n. $NaCl$	3·24	3·51	—	3·58	3·41
9·3	0·84	„	0·1 -n. „	2·31	2·50	—	2·43	2·42
8·7	0·61	„	0·75-.n KCl	3·83?	4·22?	4·10	4·08	3·95
8·8	0·71	„	0·25-n. „	2·80	3·08	3·24	3·10	3·01

[1]) In den Abhandlungen von Graham (Stefan) und Marignac findet man zahlreiche Beispiele sowohl von verzögerter, als auch von beschleunigter Diffusion.

t	z	K = Diffusionskörper	F = Diffusionsflüssigkeit	Diffusionskonstante D				
				bei t^0	bei 12°	ber.$_1$	ber.$_2$	ber.$_3$
8·7	0·56	1·04-n. HCl	0·085-n. KCl	2·28	2·51	2·76	2·48	2·48
8·9	0·74	„	0·028-n. „	2·07	2·27	2·37	2·23	2·22
11·0	0·73	„	0·75 -n. $BaCl_2/_2$	4·00	4·12	—	4·01	3·62
11·0	0·74	„	0·085-n. „	2·39	2·46	—	2·46	2·43
12·2	0·70	„	2 -n. NH_4Cl	4·53	4·50	4·97	5·02	4·88
12·2	0·71	„	0·25 -n. „	3·01	2·99	—	3·10	3·01
11·0	0·77	0·52-n. HCl	Wasser	2·03	2·09	—	—	—
11·0	0·76	„	0·042-n. KCl	2·39	2·46	—	2·50	2·48
11·0	0·75	„	0·375-n. „	3·78	3·89	—	4·08	3·95
12·5	0·68	„	3·43 -n. NH_4Cl	4·74	4·67	5·70	5·75	5·69
12·1	0·79	0·55 HNO_3	Wasser	1·91	1·91	—	—	—
12·1	0·74	„	0·1 -n. KNO_3	2·59	2·59	—	2·66	2·57
12·1	0·66	„	0·5 -n. „	3·71	3·70	—	3·96	3·83
12·1	0·65	„	0·5 -n. $NaNO_3$	3·40	3·39	—	3·69	3·59
13·3	0·97	0·54-n. $NaOH$	Wasser	1·19	1·15	—	—	—
14·1	0·78	„	0·25 -n. $NaCl$	2·00	1·90	—	2·02	1·99
14·1	0·92	„	0·067-n. „	1·60	1·51	—	1·52	1·49
13·6	0·77	„	0·25 -n. $Na_2SO_4/_2$	1·88	1·80	—	1·99	1·96
13·6	0·77	„	1 -n. $NaNO_3$	2·30	2·20	—	2·53	2·51
13·6	0·79	„	1 -n. $NaC_2H_3O_2$	1·86	1·78	—	1·88	1·86
13·6	0·87	„	0·2 -n. $NaNO_3$	1·88	1·80	—	1·92	1·90
13·6	9·89	„	0·2 -n. $NaC_2H_3O_2$	1·67	1·60	—	1·71	1·69
12·5	0·76	„	3 -n. $NaCl$	2·01	1·98	—	2·17	2·16
12·5	0·94	„	1 -n. „	2·33	2·30	—	2·40	2·36
13·2	0·83	0·98-n. KOH	Wasser	1·78	1·72	—	—	—
13·1	0·70	„	0·1 -n. KCl	1·98	1·92	—	1·98	1·97
13·1	0·67	„	1 -n. „	2·65	2·57	—	2·69	2·67
13·2	0·77	0·49-n. KOH	Wasser	1·76	1·70	—	—	—
13·2	0·65	„	0·05 -n. KNO_3	1·98	1·91	—	1·97	1·97
13·2	0·72	„	0·5 -n. „	2·63	2·54	—	2·69	2·67
13·2	0·63	„	0·5 -n. KCl	2·66	2·57	—	2·70	2·68

Die unter ber.$_1$ stehenden Ziffern sind in folgender Weise ermittelt worden. Es wurde mit Hilfe der aus Stefans Daten berechneten Tabelle von Scheffer der Gehalt an Diffusionskörper der vier Schichten für verschiedene Zeiten bestimmt, indem in dem Ausdruck h^2/kt (t mit gleichen Intervallen) verändert wurde. Aus dieser Tabelle ersieht man folglich den zeitlichen Verlauf der gewöhnlichen (normalen) Diffusion. Mit Hilfe dieser Tabelle kann man den Mittelwert (nach der Zeit) des Gehaltes für jede Schicht bilden, wenn man h^2/kt für die Endzeit (aus den Beobachtungen) kennt. Hierbei wurden aus dem Mittelwerte alle solche Zeitintervalle ausgenommen, in welchen die betreffende Schicht noch nicht merklich an der Diffusion teilnahm. (Als solche wurden diejenigen Fälle betrachtet, in welchen noch nicht 1 Prozent des Diffusionskörpers in der betreffenden Schicht enthalten war.) Aus diesen (Zeit-) Mittelwerten des Gehaltes am Diffusionskörper wurde die (nach der Zeit) mittlere Diffusionskonstante für jede Schicht mit Hilfe der oben gegebenen Formel berechnet. Sodann wurde ein Mittelwert dieser vier

D-Werte folgendermassen ermittelt. Die Zeit wurde in drei Teile geteilt, während des ersten Teils (t_1) fand Diffusion nur in den beiden untersten Schichten statt (die beiden höchst gelegenen enthielten noch nicht 1 Prozent des Diffusionskörpers), im zweiten Teil (t_2) hatte sich die Diffusion auf die drei untersten Schichten erstreckt, und im dritten Teil (t_3) war die Diffusion in allen vier Schichten merklich. Wegen der Analogie des elektrischen Leitungsvermögens mit der Diffusionskonstante wurde die mittlere Diffusionskonstante von mehreren Schichten nach derselben Methode berechnet, wie das mittlere Leitungsvermögen von mehreren nacheinander durchströmten Schichten, mit anderen Worten, nach der Formel:

$$D_{med} = \frac{n}{\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} + \cdots + \frac{1}{D_n}} \quad (n \text{ Schichten})$$

Ich erhielt so drei D_{med}, eins für jeden der drei Zeitteile, aus diesen wurde endlich das Generalmittel in gewöhnlicher Weise genommen nach der Formel:

$$D_{gen} = \frac{D_{med(1)}\, t_1 + D_{med(2)}\, t_2 + D_{med(3)}\, t_3}{t_1 + t_2 + t_3}.$$

Für die nächstunterste Schicht wurde der h^2/kt-Wert als das Mittel aus den für die nächstliegenden Schichten gültigen genommen. Folgende kleine Tabelle wurde für die Berechnung der genannten Mittelwerte benutzt.

$\frac{h^2}{kt}$	$\frac{k}{h^2} \cdot t$	Diffundierte Menge				Mittlerer Gehalt				Zeitabzug	
		in 1	in 2	in 3	in 4	in 1	in 2	in 3	in 4	für 1	für 2
1·39	0·72	0	12	228	760	—	—	—	—	—	—
0·806	1·24	1	37	275	687	—	—	—	—	—	—
0·568	1·76	5	64	300	631	—	—	—	—	—	—
0·439	2·28	14	87	313	586	—	—	—	—	—	—
0·357	2·80	21	107	321	551	14	48	257	697	0·714	0·232
0·301	3·32	34	125	321	520	18	59	262	672	0·602	0·196
0·260	3·84	45	139	323	493	24	69	270	649	0·521	0·169
0·229	4·36	57	150	322	471	29	78	276	636	0·459	0·149
0·205	4·88	70	162	318	450	35	86	281	612	0·410	0·133
0·185	5·40	83	170	315	432	41	94	284	596	0·370	0·120
0·169	5·92	94	178	311	417	47	101	287	580	0·338	0·110
0·155	6·44	105	184	308	403	53	107	289	567	0·310	0·101
0·144	6·96	114	190	304	392	58	113	290	554	0·287	0·093
0·134	7·48	125	196	300	379	64	119	291	542	0·267	0·087

Die in jeder Schicht befindlichen, einem gegebenen h^2/kt-Wert entsprechenden Mengen des Diffusionskörpers sind in Tausendsteln vom Totalgehalt angegeben. In den letzten Kolumnen steht derjenige Teil

von der ganzen Diffusionszeit (aus $\frac{k}{h^2} \cdot t$), während welchem die betreffende Schicht noch nicht merklich an der Diffusion teilgenommen hat. Unter „mittlerer Gehalt“ steht der Mittelwert für den Gehalt an Diffusionskörper (in Tausendstel) in jeder Schicht während der Zeit, in welcher sie merklich an der Diffusion teilgenommen hat.

Diese sehr umständliche Berechnungsmethode, welche nur der Kontrolle halber eingeführt ist, wurde nur für ein paar Salze (KCl, NH_4Cl mit HCl) benutzt, da man leicht aus diesen Beispielen ersehen kann, wie dieselbe im allgemeinen mit den beiden anderen Berechnungsweisen übereinstimmt. Sie giebt im allgemeinen etwas grössere Ziffern als die anderen und auch als die Beobachtung, besonders für geringe Salzzusätze.

Die unter ber.$_2$ stehenden Ziffern wurden folgendermassen gefunden. Das Verhältnis der Anzahl Säuremolekeln zu der Anzahl Salzmolekeln in der diffundierenden Flüssigkeit ändert sich sowohl mit der Zeit, wie mit dem Ort in dem Diffusionsgefäss, und der beobachtete Wert der Diffusionskonstante ist ein Mittelwert aus den Diffusionskonstanten an verschiedenen Orten und Zeiten. Dieses Mittel kann mit dem Mittelwert verglichen werden, welches unter der Annahme gefunden wird, dass die Konzentrationen von Säure und Salz sich so verhalten, wie die Totalmenge von Säure zu der Totalmenge von Salz. Dieser Mittelwert steht unter ber.$_2$.

Endlich habe ich einen dritten Mittelwert aus der Überlegung gewonnen, dass die Diffusion hauptsächlich von den Mengeverhältnissen in der nächstuntersten Schicht bedingt wird. Denn diese Schicht hat nach Stefans Berechnungen eine ziemlich konstante Zusammensetzung während der Beobachtungszeit, abgesehen von einem kurzen Zeitintervall am Anfang (vgl. die letzte Tabelle), so dass die Mengen, welche von unten in diese Schicht hinein diffundieren, sehr nahe dieselben sind, welche durch jeden Querschnitt derselben hindurchgehen, und durch den obersten in die höheren Teile hineintreten. Der Gehalt der untersten Schicht sowohl, wie derjenige von den zwei obersten, wird folglich in erster Annäherung von dem ziemlich konstanten Wert des Diffusionskoeffizienten in der nächstuntersten Schicht bedingt. Die mittlere Diffusionskonstante (nach der Zeit) für die nächstunterste Schicht habe ich in oben angegebener Weise berechnet und unter ber.$_3$ tabelliert.

Diese drei verschiedenen Berechnungsweisen geben recht nahe gleiche Resultate. Da die partielle Differentialgleichung, welche das oben geschilderte Phänomen darstellt, nicht in einfacher und leicht be-

rechenbarer Weise zu lösen ist, habe ich es für zweckmässig gehalten, zu zeigen, dass auf etwas verschiedene Prinzipien gegründete Annäherungsrechnungen recht genau untereinander übereinstimmen, damit man sich ein Bild von der Genauigkeit der Annäherungsrechnung verschaffen kann. Übrigens sind natürlich die berechneten Werte mit Hilfe der in der ersten Abteilung gegebenen Daten für die vergrösserte Reibung durch den Salzzusatz korrigiert. Weiter ist der experimentelle Wert (D_0) für keinen Salzzusatz für die Berechnung von D, mit Hilfe des in oben angegebener Weise ermittelten Wertes von D/D_0, zu Grunde gelegt.

Aus den gegebenen Beispielen erhellt zunächst, dass die erhöhende Einwirkung des Salzzusatzes nicht von der absoluten Menge des Salzes, sondern von der relativen Menge im Verhältnis zur Säuremenge abhängig ist. So geben die Kombinationen 1·04-n. HCl und 0·085-n. KCl beinahe denselben Wert wie 0·52-n. HCl und 0·042-n. KCl (resp. 2·51 und 2·46), 0·98-n. KOH und 1-n. KCl denselben wie 0·49-n. KOH und 0·5-n. KCl (resp. 2·57 und 2·57, und da KNO_3 und KCl sehr nahe gleich stark wirken (vgl. die beiden letzten Versuche), die Kombination 0·98-n. KOH und 0·1-n. KCl denselben wie 0·49-n. KOH und 0·05-n. KNO^3 (resp. 1·92 und 1·91). Dies setzt voraus, dass wie in den angeführten Fällen die Ionenreibung durch den Salzzusatz nicht nennenswert vergrössert wird.

Weiter wirken diejenigen Salze stärker, welche ein grösseres Leitungsvermögen haben, wie die theoretische Betrachtung verlangt, und zwar aus zwei Gründen, teils wegen der oben (S. 74) angeführten Ursache, teils weil die innere Reibung und damit die Ionenreibung durch Zusatz von schlechter leitenden Salzen viel mehr vergrössert wird, als durch Zusatz von besser leitenden[1]. So wirken, im Falle, dass der Diffusionskörper 1·04-n. KCl ist, 0·25-n. KCl ungefähr so stark wie 0·25-n. NH_4Cl ($D = 3·06$ resp. 2·99); 0·75-n. KCl und 0·085-n. KCl wirken etwas stärker als dieselben Konzentrationen von $^1/_2\, BaCl_2$ ($D =$ 4·22 resp. 4·12 und 2·51 resp. 2·46). Ebenso ist die Einwirkung von 0·1-n. $NaCl$ beinahe ebensogross wie diejenige von 0·085-n. KCl ($D =$ 2·50 resp. 2·51), da das theoretische Verhältnis zwischen gleich stark wirkenden Mengen von diesen Salzen wie 105:86 ist, wenn man von der bei diesen grossen Verdünnungen unbedeutenden Verschiedenheit in der Ionenreibung absieht. Mit HNO_3 kombiniert giebt 0·5-n. KNO_3 grössere Wirkung als 0·5-n. $NaNO_3$ ($D = 3·70$ resp. 3·39), mit KOH

[1]) S. Arrhenius, Diese Ztschr. 1. 1887. Bihang der Stockh. Ak. **13**, Afd. 1, No. 5, S. 15. 1887.

kombiniert wirken 0·5-n. KNO_3 und 0·5-n. KCl ungefähr gleich stark (KNO_3 etwas weniger als KCl, $D = 2.54$ resp. 2·57). Endlich wirken, mit $NaOH$ kombiniert 1-n. $NaCl$ und 1-n. $NaNO_3$ ungefähr gleich viel, dagegen viel stärker als 1-n. $NaCH_3CO_2$ ($D =$ resp. 2·30, 2·20 und 1·78). Ebenso wirkt 0·2-n. $NaNO_3$ weit stärker als 0·2-n. $NaCH_3CO_2$ ($D = 1·80$ resp. 1·61). Die grössere Wirkung von 0·25-n. $NaCl$ als diejenige von 0·125-n. Na_2SO_4 ist teils auf den geringeren Dissociationsgrad des letzten Salzes, aber hauptsächlich auf die durch dasselbe verursachte grössere Ionenreibung zu schreiben.

Natürlich kann unter Umständen die vergrössernde Einwirkung des Salzzusatzes auf die freie Beweglichkeit des schneller diffundierenden Ions mehr als kompensiert werden durch die gleichzeitig eintretende Zunahme der Ionenreibung (wenn die Konzentration nicht sehr gering ist). Ein solcher Fall (0·54-n. $NaOH$ als Diffussionskörper) kommt in der oben gegebenen Tabelle vor, indem die Diffusion langsamer vor sich geht, wenn die Diffusionsflüssigkeit mehr $NaCl$ (3-n.), als wenn sie weniger $NaCl$ (1-n.) enthält ($D = 1·98$ resp. 2·30), was auch aus der Berechnung hervorgeht.

Die Berechnung ergiebt, wenn der Diffusionskörper aus HCl besteht, mit den beobachteten sehr nahe übereinstimmende Werte, bisweilen etwas zu grosse, bisweilen etwas zu kleine (abgesehen von allzu grossen Konzentrationen der Diffusionsflüssigkeit). Dagegen fallen für die übrigen Diffusionskörper alle die berechneten Werte, bisweilen nicht unbedeutend, zu gross aus. (Nur im Falle $F = 0·067$-n. $NaCl$ ist die berechnete Ziffer ein wenig zu klein.) Dieser Umstand hängt damit zusammen, dass, wenn man die nach Nernst berechneten Diffusionskonstanten mit den für die Diffusion dieser Körper in reines Wasser direkt gefundenen vergleicht, man für HCl vollkommene Übereinstimmung erhält, für die anderen aber zu kleine berechnete Werte, wie folgende Zusammenstellung ergiebt.

			D beob.	D ber.
$t = 12°$	$K = HCl$	(1·04-n.)	2·09	2·09
	„	(0·52-n.)	2·09	2·09
	$NaOH$	(2·16-n.)	1·03	1·21
	„	(0·54-n.)	1·15	1·21
	KOH	(0·98-n.)	1·72	1·74
	„	(0·49-n.)	1·70	1·74
	HNO_3	(0·55-n.)	1·91	1·98

Nur in dem Falle HCl kompensieren sich ungefähr die Einwirkungen, welche mit der Konzentration verbunden sind, wie Verringerung

des Dissociationsgrades, Zunahme der Molekularanziehung etc. In den anderen Fällen überwiegen die schwächenden Einflüsse, so dass bei den thatsächlichen Versuchen (mit nicht unendlich verdünnten Lösungen) die Diffusionskonstante kleiner ausfällt als für äusserst verdünnte Lösung (der berechnete D-Wert). Wie nun die Zunahme der Konzentration, so wirkt auch nach aller Wahrscheinlichkeit ein Salzzusatz neben den oben in Betracht gezogenen Wirkungen. Es ist also natürlich zu erwarten, dass für die anderen untersuchten Fälle die berechneten Werte etwas zu gross ausfallen. Ein anderer ähnlicher Fall, in welchem aber die wirkenden Faktoren nicht so viele sind wie bei der Diffusion, ist der Gefrierpunkt (oder der damit sehr nahe proportionelle osmotische Druck) von Lösungen dieser Körper. Rüdorff[1]) fand für ungefähr halbnormale Konzentrationen der vier Körper Ziffern, welche umgerechnet folgende molekulare Erniedrigungen ergeben:

HCl	(0·495-n.)	3·84 = 2·03 . 1·89
HNO_3	(0·457-n.)	3·50 = 1·85 . 1·89
KOH	(0·418-n.)	3·46 = 1·83 . 1·89
$NaOH$	(0·521-n.)	3·45 = 1·83 . 1·89

Folglich ist bei HCl die Molekularanziehung (in 0·5-n. Lösung) mehr als genügend, um die Verminderung des osmotischen Druckes zufolge der relativ zu unendlicher Verdünnung abgenommenen Dissociation zu kompensieren — bei vollkommener Kompensation sollte nämlich die molekulare Erniedrigung $2 \times 1{\cdot}89 = 3{\cdot}78$ sein. Dagegen ist bei den anderen Körpern die Kompensation ungenügend, indem sie Werte ergeben, welche kleiner als 3·78 ausfallen.

Im allgemeinen giebt die sehr bequeme Berechnungsweise 2 genügend gute (und mit ber.$_3$ übereinstimmende) Werte, so dass dieselbe in Ermangelung einer exakten Lösung mit grossem Vorteil benutzt werden kann.

Es möge nun zugegeben werden, dass die bei der Berechnung angenommenen Vereinfachungen etwas weitgehend sind, jedenfalls ist es sicher, dass die Diffusion der starken Säuren und Basen zufolge der elektrolytischen Dissociationstheorie grösser ausfallen muss, wenn ein Neutralsalz in der Diffusionsflüssigkeit sich befindet, als wenn dies nicht der Fall ist. Und weiter ist die beobachtete Vergrösserung der Diffusionskonstante sehr nahe von derjenigen Grösse, welche man aus der Theorie abschätzen kann. Ferner möge darauf hingewiesen werden, dass diese Vergrösserung sowohl nach der Theorie, wie nach der Erfahrung sehr beträchtliche Werte erreichen kann, wie 50 bis 100 und mehr

[1]) Rüdorff, Pogg. Ann. **116**, 65 und 67. 1862.

Prozent der Grösse der Diffusionskonstante für reine Säure oder Basis. Es kann folglich keineswegs die Rede davon sein, dass diese Vergrösserung nicht in der allerauffälligsten Weise konstatiert ist. Aber auf der anderen Seite, wenn man nicht die elektrolytische Dissociationstheorie annimmt, so müsste man mit Sicherheit erwarten, dass die Diffusionskonstante der Säure- oder Basis-Molekeln durch Zusatz von Salzen, genau wie diejenige der nicht dissociierten Essigsäure- und Ammoniakmolekeln, verkleinert oder höchstens unbeeinflusst gelassen werden würde. Folglich liefern diese Messungen einen, nach meiner Ansicht, ganz unzweideutigen Beweis für die Notwendigkeit der Annahme der elektrolytischen Dissociation und zwar einer beinahe vollkommenen Dissociation in den untersuchten Fällen (HCl, HNO_3, $NaOH$ und KOH). Ausserordentlich viele andere Umstände haben schon längst zu diesem Schluss geführt, es wäre aber vielleicht möglich die bisher zur Stütze der Dissociationstheorie angeführten Erscheinungen durch sehr komplizierte und bisher keineswegs ernstlich diskutierte Annahmen zu erklären; ich vermute aber, dass die oben gegebenen Daten ohne Annahme von Dissociation vollkommen unerklärlich sind.

6. Die Veränderlichkeit der Diffusionskoëffizienten mit der Konzentration.

Es ist schon lange bemerkt worden, dass die Diffusionskonstante etwas von der Konzentration abhängig ist, und zwar ist es eigentümlich erschienen, dass sie bisweilen bei steigender Konzentration zunimmt, bisweilen abnimmt. Nur in einigen wenigen (unten angeführten) Fällen liegen die Verhältnisse genügend einfach, dass man diese Veränderung berechnen kann. Für die stark dissociierten Elektrolyte sind die Verhältnisse in dieser Hinsicht von einigen Umständen abhängig, welche noch nicht näher bekannt sind, und es könnte demnach natürlich erscheinen dieselben bis auf weiteres bei Seite zu lassen, bis man etwas Näheres über diese Umstände (Reibung der nichtdissociierten Molekeln gegen das Lösungsmittel) erfahren hat. Wenn ich dessenungeachtet unten auch die Veränderlichkeit der Diffusionskonstante stark dissociierter Elektrolyte mit der Konzentration etwas näher bespreche, so geschieht dies nur, weil ein Verfasser auf diesem Gebiet, Dr. Wiedeburg[1]), diese Veränderlichkeit als Ausgangspunkt für einige gegen die neueren Ansichten gerichteten Bemerkungen genommen hat. Ich will, mit anderen Worten zeigen, dass Herr Wiedeburg einige Umstände ausser acht

[1]) Wiedeburg, Wiedemanns Annalen 41, S. 710. 1890. Inaug.-Diss. Berlin.

gelassen hat, welche seine Schlussweise vollkommen abzuändern imstande sind.

Betrachten wir zuerst einige Nichtelektrolyte, nämlich Rohrzucker, Essigsäure und Ammoniak, von welchen wohl die letztgenannten etwas dissociiert sind, aber jedenfalls so wenig (unter 1 Proz.), dass man sie ohne Nachteil in diesem Falle als nicht-dissociiert betrachten kann. Für diese Körper würde das Ficksche Grundgesetz (die Unabhängigkeit der Diffusionskonstante von der Konzentration) gültig sein, wenn erstens die treibende Kraft, d. h. der osmotische Druck, der Konzentrationsdifferenz zweier benachbarten Flüssigkeitsschichten proportional wäre, und zweitens wenn die Reibung einer Molekel gegen die Diffusionsflüssigkeit von der Konzentration unabhängig wäre. Dies trifft nun im allgemeinen nicht zu. Wie wir oben entwickelt haben, ist der osmotische Druck p bei einer Konzentration C

$$p = A.C + BC^2$$

und folglich die Differenz im osmotischen Druck zweier benachbarter Schichten, welche die Konzentrationen C und $C - dC$ besitzen,

$$dp = (A + 2BC)\,dC.$$

Weiter ist die Reibung einer Molekel gegen die Diffusionsflüssigkeit nicht dieselbe wie gegen Wasser (R_∞ gültig für unendliche Verdünnung), sondern

$$R_c = \frac{R_\infty}{\left(1 - \frac{\alpha C}{2}\right)^2},$$

wo R_c auf die Konzentration C der Diffusionsflüssigkeit Bezug hat.

Nennen wir die Diffusionskonstante K (K_∞ resp. K_c), so wird für unendliche Verdünnung

$$K_\infty = \frac{A}{R_\infty} \text{ [1]}$$

und für die Konzentration C:

$$K_c = \frac{A + 2BC}{R_\infty}\left(1 - \frac{\alpha C}{2}\right)^2 = K_\infty(1 + DC)\left(1 - \frac{\alpha C}{2}\right)^2,$$

wo $D = 2B/A$ ist.

Nach dieser Formel, worin C die mittlere Konzentration der Diffusionsflüssigkeit in Gramm-Molekeln pro Liter angiebt, sind die unten angegebenen, berechneten Werte von K_c/K_∞, welche mit den beobachteten verglichen sind, ermittelt.

---

[1] Vgl. Nernst, Diese Ztschr. 2, 615. 1888.

Für die Rechnung ist die Kenntnis der Grösse von D und α nötig. Ich habe D für Essigsäure aus den Angaben von **Rüdorff** und für Rohrzucker und Ammoniak aus meinen Bestimmungen über den Gefrierpunkt von Lösungen dieser Körper berechnet. α ist für Ammoniak, welches einen beinahe unmerklichen Einfluss auf die Ionenreibung hat, aus der Annahme, dass die Diffusionskonstante und die Fluidität einander proportional sich ändern, gleich 0·024 gesetzt, da die Fluidität einer normalen Ammoniaklösung gleich 0·982 gefunden worden ist (vergl. oben Seite 67). Für Rohrzucker und Essigsäure habe ich ihren Einfluss auf die Reibung ihrer eignen Molekeln folgendermassen ausgewertet. Die Wirkungen (α) eines Zusatzes von Alkohol auf Chlornatrium, Essigsäure und Rohrzucker verhalten sich wie 13·3 : 15·5 : 19·1. Da nun die Wirkungen von 1-n. Essigsäure und 1-n. Rohrzucker auf $NaCl$ durch die Koëffizienten 0·086 und 0·644 charakterisiert sind, so wird nach den oben angeführten Gründen α für 1-n. Essigsäure auf Essigsäure-Molekeln und für 1-n. Rohrzucker auf Rohrzuckermolekeln gleich $0{\cdot}086\left(\frac{15{\cdot}5}{13{\cdot}3}\right)$ und $0{\cdot}644\left(\frac{19{\cdot}1}{13{\cdot}3}\right)$ berechnet. Ich habe unten die D- und α-Werte dieser Körper für die Einwirkung auf die Beweglichkeit ihrer eigenen Molekeln in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt.

	D	α
Ammoniak	0·020[1])	0·018
Essigsäure	0·000	0·100
Rohrzucker	0·834	0·925

Die mit Hilfe dieser Werte aus der obigen Formel, worin C die mittlere Konzentration der diffundierenden Flüssigkeit bedeutet, berechneten Grössen der Verhältnisse von zwei K-Werten bei verschiedenen Konzentrationen sind unten neben den direkt beobachteten geschrieben.

	C	$K : K\infty$	K beob.	K ber.
Ammoniak	0·164	1·00	1·06	1·06
(nach Scheffer)	0·868	1·00	1·06	1·06
Essigsäure	0·06	0·995	0·76	0·73
"	0·25	0·98	0·73	0·72
"	0·5	0·95	0·69	0·70
"	0·75	0·93	0·71	0·68
"	1·00	0·90	0·66	0·66
"	1·25	0·88	0·67	0·65
Rohrzucker	0·125	0·99	0·284	0·287
"	0·25	0·94	0·256	0·272
"	0·75	0·69	0·219	0·201

[1]) Eine von mir ausgeführte Bestimmung des Gefrierpunktes von 1-n. NH_3 ergab den Wert — 1·91, woraus obige Ziffer berechnet wurde.

Die beobachteten Ziffern stimmen recht befriedigend mit den berechneten überein. Am wenigsten trifft dies für die Rohrzuckerlösungen zu, bei welchen die Beobachtungsfehler auch wegen den in der langen Versuchszeit eintretenden Temperaturschwankungen am grössten ausfallen. Je nachdem D grösser oder kleiner ist als α, nimmt die Diffusionskonstante mit wachsender Konzentration zu oder ab. Dieser Umstand, dass keine allgemeine Regel für die Änderung der Diffusionskonstante mit der Konzentration gegeben werden konnte, erschien früher sehr befremdend, ist aber in dieser Weise leicht verständlich.

Bei den Elektrolyten werden die Verhältnisse noch komplizierter, weil in diesen nicht eine, sondern drei Arten von diffundierenden Molekeln vorkommen. Um einen Überblick über die Verhältnisse zu gewinnen, wollen wir annehmen, dass die Reibung einer Molekel gleich der Summe der Reibungen ihrer Ionen sei (wahrscheinlich ist sie in der Wirklichkeit ein wenig geringer). Dann ist die Reibung (für nicht allzugrosse Konzentrationen) von dem Dissociationsgrade unabhängig, und die Diffusionskonstante muss genau so sich ändern, wie der osmotische Druck. Dieser nimmt anfangs mit dem Dissociationsgrade bei wachsender Konzentration ab, und steigt später, als die dem Quadrate der Konzentration proportionalen Anziehungskräfte merklich einzuwirken anfangen. Es muss folglich (wenn die Reibung als nahezu konstant angesehen werden kann), die Diffusionskonstante anfangs ab-, später zunehmen, während die Konzentration wächst. (Dass der osmotische Druck im allgemeinen für die Salze in dieser Weise variiert, geht sehr deutlich aus den Gefrierpunktsbeobachtungen hervor [1]).) Bei höheren Konzentrationen kommt auch die Reibung in Betracht, es können also sehr komplizierte Fälle denkbar sein. Aber jedenfalls ist es ganz unberechtigt, aus Werten bei höheren Konzentrationen die Diffusionskonstante für unendliche Verdünnung durch lineare Extrapolation zu berechnen, und im allgemeinen wird man in dieser Weise zu niedrige Werte erhalten. Eine solche Extrapolation hat nun Herr Wiedeburg vorgenommen, und er hat in dieser Weise Zahlen bekommen, welche zwischen 3 und 33 Prozent niedriger ausfallen, als die nach Nernsts Formel berechneten, woraus er schliesst, dass die von Nernst gegebene Theorie der Diffusion unrichtig sei. Dabei benutzt Herr Wiedeburg ausserdem ein sehr einseitiges Material, indem er die Ziffern von Scheffer, welche die genauesten zu sein scheinen, ganz zur Seite lässt, und ausschliesslich die Daten von Schuhmeister, in welchen nach Herrn Wiedeburgs An-

[1]) Vgl. weiter unten S. 90.

gabe Fehler von 18 Prozent vorkommen, und die wenigen Beobachtungen von Wroblewski benutzt.

Was nun die Beobachtungsmethode von Wroblewski (und von Herrn Wiedeburg) betrifft, so ist dieselbe keineswegs einwurfsfrei. Er benutzte einen kleinen Cylinder (C), welcher mit der Lösung gefüllt von einer grossen Wassermasse umgeben wurde (vergl. die Figur). Es wurde bei der Berechnung angenommen, dass dicht über der oberen Grenzfläche des Cylinders eine Wasserschicht sich befinde, welche keine Spur von dem diffundierenden Körper enthält. Auf der Höhe h sollte das Wasser also absolut rein sein. Dies ist nun keineswegs der Fall, wie ja a priori wahrscheinlich erscheint, sondern es bildet sich über h ein Meniskus der Lösung, wovon man sich leicht in folgender Weise überzeugen kann. Der Cylinder C wird mit einer stark roten Lösung von Kaliumpermanganat gefüllt, ohne dass ein Meniskus sich bildet, wonach Wasser im äusseren Gefässe zugegossen wird, bis es den oberen Rand von C nahezu erreicht. Dann werden neue Wassermassen sehr langsam, damit keine Störungen eintreten, zugesetzt, so weit, dass der Wasserspiegel etwa 1 cm oberhalb h zu liegen kommt. Man beobachtet dann, dass ein stark roter Meniskus über h allmählich hinaufsteigt, sich über den Rand des Cylinders ausdehnt und, so wie er die Aussenseite des Glascylinders erreicht hat, in einem langsam abfliessenden, ziemlich scharf begrenzten (etwa 1 mm dicken) Strom kontinuierlich heruntersinkt. Durch neu zufliessende Salzmengen wird im Anfang die Farbe des Meniskus erhalten. Die Höhe des Meniskus beträgt etwa 1—2 mm. Nach ein paar Stunden wird die Farbe der Lösung im oberen Teil des Cylinders blasser und der Meniskus damit immer schwächer gefärbt, so dass er sich am Ende der Beobachtung entzieht. Es wäre aber unrecht zu schliessen, dass er verschwunden ist, denn die Verhältnisse sind im grossen unverändert, nur ist die diffundierende Lösung viel schwächer geworden. Bei der Berechnung der Versuche müsste man demnach eine Korrektion wegen der Anwesenheit des Meniskus anbringen. Die ungefähre Grösse dieser Korrektion kann folgendermassen geschätzt werden. Die wirkliche Höhe des Cylinders, in welchem die Diffusion vor sich geht, ist um die Höhe des Meniskus grösser, als die Höhe des Glascylinders. Nehmen wir nun an, dass die mittlere Höhe des Meniskus 1—2 mm beträgt, so verursacht dies, wenn die Höhe des Glascylinders 13 mm ist (wie in einigen von Herrn Wiedeburgs Versuchen), einen Fehler in der Diffusionskonstante von 16—32·5 %, eine Grösse, welche

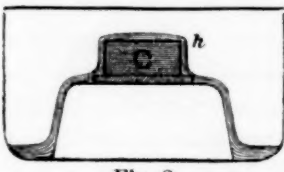


Fig. 2.

die Abweichung der Wroblewskischen Diffusionskonstante (von *NaCl*) von den von anderen Beobachtern gefundenen thatsächlich überschreitet. Derselbe Einwand ist gegen Herrn Wiedeburgs Versuche gültig. Übrigens ist die Grösse der Korrektion leider nicht für alle Versuche gleich, da die Höhe der angewandten Glascylinder sehr verschieden war und oft nicht angegeben wird.

Wroblewski[1]) hat wohl selbst Versuche mit „gefärbten" Flüssigkeiten angestellt, um sich von der Richtigkeit seiner Methode zu überzeugen. Dabei scheint er zur Lösung in dem Cylinder ein Farbmittel (vielleicht Nigrosin, welches er zu anderen Versuchen verwendet hat), gesetzt zu haben, und er hat dabei gefunden, dass die Flüssigkeit oberhalb der oberen Endfläche des Cylinders „vollkommen" ungefärbt bleibt. Diese Beobachtung ist teilweise richtig. Ich habe dieselbe mittelst mit Lackmustinktur gefärbter Kalilauge (1-n.) nachgemacht, welche von einer schwachen Säurelösung ($^1/_{250}$-n. Chlorwasserstoff) umgeben war. Es zeigte sich überhaupt kein blauer Meniskus über der Oberfläche des Cylinders. Dies rührt aber nur von der sehr langsamen Diffusion des Farbstoffs her, welches, sobald es über den Cylinder hinaufsteigt, von dem abfliessenden Strom des relativ sehr schnell diffundierenden Alkalis weggespült wird. Dies erkennt man leicht, wenn man auch etwas Lackmustinktur zur umgebenden Säurelösung setzt, so dass Farbstoff überall oberhalb des Cylinders vorkommt, in welchem Fall ein scharf markierter Meniskus von etwa 2—3 mm Höhe auftritt. Noch mehr gilt dies für Nigrosin, in welchem Fall die Unlöslichkeit des Farbmittels in reinem Wasser ausserdem auf die Bildung des Meniskus verhindernd wirkt.

Es ist nach dem vorhin gesagten im allgemeinen bezüglich der Elektrolyte zu erwarten, dass die Diffusionskonstante von dem Wert für unendliche Verdünnung bei steigender Konzentration anfangs wegen der abnehmenden Dissociation etwas zurückgeht, um später wegen der Molekularanziehung zu wachsen.

Die Wirkung der Molekularanziehung ist, soweit man jetzt weiss, in den allermeisten Fällen, die Sulfate der zweiwertigen Metalle vielleicht ausgenommen, so bedeutend, dass sie die Wirkung der Reibung überwindet. Man erhält folglich bei einer bestimmten Konzentration (A) den Anfangswert ($D_A = D_0$) wieder und bei höheren Konzentrationen noch grössere Werte (vergl. die nebenstehende Figur). Wenn man nun mit Herrn Wiedeburg die Diffusionskonstante D_W durch

[1]) Wroblewski, Wied. Ann. **13**, 606. 1881.

Extrapolation aus zwei Werten auf dem aufsteigenden Ast der D-Kurve berechnet, so findet man natürlich einen Wert, der viel kleiner ausfällt, als der wirklich für unendliche Verdünnung gültige D_0. Wenn man für recht verdünnte Salzlösungen die Diffusionskonstante bestimmt, so erhält man ebenfalls zu kleine Werte (verglichen mit dem theoretisch berechneten Endwert D_0), wie auch aus den Berechnungen von Nernst hervorgeht. Aber jedenfalls hat man mit dieser Berechnungsweise nicht so grosse Fehler zu erwarten, wie nach der Wiedeburgschen Berechnungsmethode.

Einige Fälle, in welchen die Diffusionskonstante durch ein Minimum geht, und die als Belege für die obigen Betrachtungen dienen können, finden wir in den Beobachtungen von Herrn Scheffer über die Diffusion von Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorcalcium. Die Beobachtungen sind bei ein wenig verschiedenen Temperaturen angestellt worden, weshalb ich dieselben mit Hilfe von aus Herrn Scheffers Ziffern berechneten Temperaturkoëffizienten auf eine für jeden Körper gemeinsame Temperatur umgerechnet habe. Die Zusammensetzung der untersten Schicht beim Anfang der Versuche ist nach Herrn Scheffer in der Anzahl (n) von Gramm-Molekeln Wasser ($H_2O = 18$) angegeben, welche auf je eine Molekel des diffundierenden Körpers kommt.

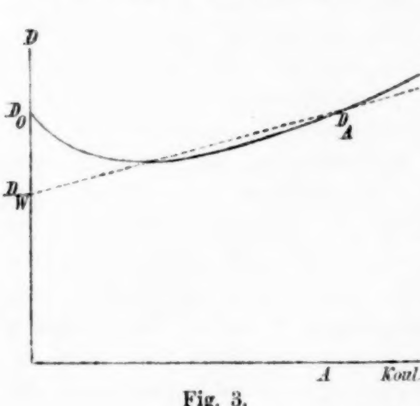


Fig. 3.

Die oberen drei Schichten waren reines Wasser.

$HNO_3 + nH_2O$ (bei 9°)

n	D
28	1.77
66	1.74
87	1.69
426	1.73

$H_2SO_4 + nH_2O$ (bei 8°)

n	D
18.8	1.07
84	1.02
125	0.96
686	1.07

$CaCl_2 + nH_2O$ (bei 9°)

n	D
13	0.72
297	0.64
384	0.68

Dasselbe scheint mit Chlornatrium der Fall zu sein. Nach Scheffers und de Heens[1]) Beobachtungen nimmt die Diffusionskonstante für verdünnte Lösungen mit der Verdünnung zu, während das Gegenteil für konzentriertere Lösungen zutrifft (nach Wroblewskis, Schuhmeisters und meinen Beobachtungen, vgl. die folgende Tabelle). Ganz ähnlich verhält sich Kaliumnitrat nach Scheffers und de Heens' Beobachtungen über verdünnte und Schuhmeisters über konzentrierte Lösungen. Überhaupt nimmt die Diffusionskonstante von allen aus einwertigen Ionen bestehenden Salzen (ausser den erwähnten auch Natriumnitrat und Silbernitrat), nach Scheffer mit der Verdünnung zu, während Schuhmeister das Gegenteil gefunden hat, und dieser Umstand findet seine Erklärung darin, dass Scheffer mit verdünnten, Schuhmeister dagegen mit konzentrierten Lösungen gearbeitet hat. Jedenfalls genügen diese Erwägungen, um zu zeigen, wie wenig begründet die Berechnungsweise von Herrn Wiedeburg ist, welcher leider nicht die Schefferschen, sondern nur die Schuhmeisterschen Beobachtungen berücksichtigt hat.

Obgleich folgende Versuche über den Einfluss der Konzentration auf die Diffusionskonstante noch nicht mit genügender Annäherung berechnet werden können, teile ich dieselben doch für zukünftige Bearbeitung mit. Die Tabelle ist wie gewöhnlich angeordnet (vergl. S. 68).

t	z	Diffusionskörper	Diffusionsflüssigkeit	Diffusionskonstante bei t^0	Diffusionskonstante bei 12^0
9.5	0.79	1 -n. HCl	Wasser	1.93	2.08
9.5	1.08	2 -n. „	„	2.06	2.21
10.0	0.74	1.5 -n. „	0.5-n. HCl	2.25	2.38
10.0	0.70	2 -n. „	1 -n. „	2.36	2.50
9.5	1.86	1 -n. $H_2SO_4/_2$	Wasser	1.04	1.12
9.5	1.83	2 -n. „	„	1.08	1.16
10.4	1.71	1.5 -n. „	0.5-n. $H_2SO_4/_2$	1.09	1.14
10.4	1.74	2 -n. „	1 -n. „	1.14	1.19
8.2	2.75	1 -n. $NaCl$	Wasser	0.81	0.92
8.2	2.72	1.5 -n. „	0.5-n. $NaCl$	0.83	0.94
8.2	2.79	2 -n. „	1 -n. „	0.84	0.95
8.4	1.69	1 -n. $HCOCH$	Wasser	0.86	0.97
8.4	1.71	1.5 -n. „	0.5-n. $HCOOH$	0.80	0.90
8.4	1.73	2 -n. „	1 -n. „	0.77	0.86
10.6	2.64	0.75 -n. $(COOH)_2$	Wasser	0.73	0.77
10.6	2.67	1.5 -n. „	„	0.59	0.62
13.3	0.95	0.5 -n. $NaOH$	„	1.19	1.15
13.3	1.01	2 -n. „	„	1.07	1.03
13.2	0.77	0.375-n. KOH	„	1.76	1.70
13.2	0.83	0.75 -n. „	„	1.78	1.72
13.2	0.87	3 -n. „	„	1.96	1.89
9.8	8.70	0.5 -n. Rohrzucker	„	0.264	0.284

[1]) Scheffer, l. c. S. 397, 398 und 400. De Heen, l. c. S. 230 und 232.

t	z	Diffusionskörper	Diffusionsflüssigkeit	Diffusionskonstante bei t^0	bei 12°
4.7	13.86	1 -n. Rohrzucker	Wasser	0.194	0.256
9.8	8.73	1 -n. "	0.5-n. Rohrzucker	0.203	0·219
9.4	2.96	0.25-n. Essigsäure	Wasser	0.70	0.76
9.4	2.98	0.5 -n. "	"	0.68	0.74
9.4	2.98	1 -n. "	"	0.67	0.73
8.2	1.75	2 -n. "	"	0.61	0.69
8.2	1.78	4 -n. "	"	0.58	0.66
9.0	2.71	1.5 -n. "	0.5-n. Essigsäure	0.65	0.71
9.0	2.68	2 -n. "	1 -n. "	0.61	0.67

Oben ist es angegeben worden, dass man aus dem Gang der Gefrierpunktserniedrigung den Gang des osmotischen Druckes durch einfache Proportionierung berechnen kann. Dies werde ich jetzt näher nachweisen, als es bisher geschehen ist.

Die Verdampfungswärme des Wassers bei Temperaturen zwischen -30 und $+30$ kann ausgedrückt werden durch die Formel[1]):

$$\lambda = 596{\cdot}7 - 0{\cdot}57\,t = 752{\cdot}3 - 0{\cdot}57\,T,$$

worin t und T die Temperatur in Celsiusgraden, resp. die absolute Temperatur bezeichnen.

Die latente Schmelzwärme des Eises ist[2]):

$$w = 79{\cdot}7 + 0{\cdot}475\,t = -50{\cdot}0 + 0{\cdot}475\,T.$$

Die Verdampfungswärme des Eises ist gleich der Summe von λ und w, also gleich:

$$\lambda_1 = 702{\cdot}3 - 0{\cdot}095\,T.$$

Nun gelten für den Wasserdampf bei niedrigen Temperaturen sehr nahe die Gasgesetze, und man erhält infolgedessen aus der bekannten Gleichung der mechanischen Wärmetheorie

$$A \cdot \lambda = v \cdot T \cdot \frac{dp}{dT},$$

worin A das mechanische Äquivalent der Wärme und v das spezifische Volumen des gesättigten Wasserdampfes — vom Druck p — bedeuten, folgende abgeleitete Gleichung:

$$A \cdot \lambda = RT^2 \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = RT^2 \frac{d \log p}{dT}.$$

[1]) Ekholm, Bihang der Stockh. Ak. 15, Afd. 1, No. 6, S. 35. 1889.

[2]) Bunsen, Pogg. Ann. 141, 1, 1870. Die Temperaturvariation der Schmelzwärme ist aus Pettersons Beobachtungen (Oefversigt d. Stockh. Ak. 35, No. 2, S. 57. 1878) berechnet.

Dies gilt für die latente Wärme und den Druck des gesättigten Dampfes über Wasser. Ebenso gilt für den Eisdampf (gesättigter Wasserdampf vom Druck p_1 in Berührung mit Eis):

$$A \cdot \lambda_1 = R T^2 \frac{d \log p_1}{d T}.$$

Führen wir nun unsere oben gegebenen Werte von λ und λ_1 ein, so erhalten wir folgende Gleichungen:

für Wasserdampf: $$d \log p = \frac{A}{R}\left(\frac{752 \cdot 3\, dT}{T^2} - \frac{0 \cdot 57\, dT}{T}\right)$$

und für Eisdampf: $$d \log p_1 = \frac{A}{R}\left(\frac{702 \cdot 3\, dT}{T^2} - \frac{0 \cdot 095\, dT}{T}\right).$$

Für den osmotischen Druck gilt nun weiter nach van't Hoff folgende Gleichung[1]):

$$\pi = R \cdot T \log \frac{p}{p_{\prime\prime}},$$

worin p den Dampfdruck über Wasser, $p_{\prime\prime}$ denjenigen über der Lösung, dessen osmotischer Druck π ist, darstellt. Nun soll teils bei $T = 273$ p gleich p_1 sein, d. h. die Dampfdruckkurven für Eisdampf und Wasserdampf (alle beide gesättigt) schneiden sich in diesem Punkt, teils soll bei dem Gefrierpunkte T_0 der Lösung aus denselben Gründen $p_{\prime\prime}$ gleich p_1 sein. Durch Integration der Formeln für p und p_1 erhalten wir:

$$\log_e p + C = \frac{A}{R}\left(-\, 752 \cdot 3 \cdot \frac{1}{T} - 0 \cdot 57 \log_e T\right)$$

und

$$\log_e p_1 + C_1 = \frac{A}{R}\left(-\, 702 \cdot 3 \cdot \frac{1}{T} - 0 \cdot 095 \log_e T\right).$$

Bei $T = 273$ soll p gleich p_1 sein, folglich erhalten wir:

$$C_1 - C = \frac{A}{R}\left(\frac{50 \cdot 0}{273} + 0 \cdot 475 \log_e 273\right).$$

Aus der zweiten Bedingung erhalten wir, da

$$\log_e p - \frac{\pi}{RT} = \log_e p_{\prime\prime}$$

---

[1]) Diese Gleichung, welche Herr Dieterici „unsere Gleichung (6)" nennt, ist schon in der ersten Abhandlung über osmotischen Druck von van't Hoff abgeleitet (Handlingar der Stockh. Ak. **21**, No. 17, S. 22. 1886) und später an mehreren Stellen reproduziert (zuerst wohl in der vortrefflichen theoretischen Abhandlung von Gouy und Chaperon, Ann. d. Ch. et d. phys. (6), **13**, 124. 1888).

für T_0 ($p_1 = p_{,,}$) $$\log_e p - \frac{\pi_0}{R T_0} = \log_e p_1$$

oder:

$$\frac{\pi_0}{R T_0} = \log_e p - \log_e p_1 = C_1 - C + \frac{A}{R}\left(-\frac{50{\cdot}0}{T_0} - 0{\cdot}475 \log_e T_0\right)$$

oder durch Einführung des Wertes von $C_1 - C$:

$$\frac{273}{T_0} \cdot \pi_0 = A\left[50{\cdot}0\left(1 - \frac{273}{T_0}\right) + 129{\cdot}7 \log_e \frac{273}{T_0}\right]$$

Diese Formel kann zweckmässig in eine Reihe zerlegt werden von folgender Form, worin $t = 273 - T_0$:

$$\frac{273}{273 - t} \cdot \pi_0 = A \cdot 79{\cdot}7 \frac{t}{273}(1 + 6{\cdot}82 \cdot 10^{-4} t - 1{\cdot}14 \cdot 10^{-6} t^2$$
$$- 1{\cdot}08 \cdot 10^{-8} t^3 - 5{\cdot}44 \cdot 10^{-11} t^4 - \text{etc.}).$$

Dass diese Formel mit grosser Annäherung eine Proportionalität zwischen $\frac{273}{273 - t}\pi_0$ und t (Gefrierpunktserniedrigung) ergiebt, geht deutlich aus folgenden Werten des in Klammern enthaltenen Ausdrucks hervor.

t	( )
0	1.000
10	1.0067
20	1.0131
30	1.0191
50	1.0295

Hierbei ist es zu bemerken, dass man aus der obigen Formel die „osmotische Arbeit“ π_0 bei der Gefriertemperatur erhält, d. h. diejenige Arbeit, welche zur Entfernung (Auspressung durch eine halbdurchlässige Wand) von 1 Volumteil Wasser aus der betreffenden Lösung nötig ist. Wenn man diese osmotische Arbeit in osmotischen Druck (welcher zur Auspressung nötig ist) umrechnet, hat man eine für verdünnte Lösungen äusserst unbedeutende Korrektion anzubringen. Wenn bei der Auspressung von 1 ccm Wasser das Volumen der Lösung um $(1 - \varDelta)$ ccm abnimmt, worin $\varDelta$ für gewöhnlich eine kleine positive Grösse ist, so erhält man den osmotischen Druck durch Division von π_0 mit $(1 - \varDelta)$.

Als Beispiel von der Grösse von $\varDelta$ mögen einige Werte von $100\,\varDelta$ hier nach Kohlrauschs spezifischen Gewichtsbestimmungen[1]) angeführt werden.

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 15—22. 1879. Die Temperatur ist 15° oder 18°. $\varDelta$ variiert mit dem Gehalt, weshalb das Gewichtsprozent (p) ausgeschrieben ist.

NH_4NO_3 (15°)		CaN_2O_6 (18°)		$NaOH$ (15°)	
p	$100\,\Delta$	p	$100\,\Delta$	p	$100\,\Delta$
7.7 %	0.00	9.5 %	0.11	7.8 %	0.68
16.1 %	0.36	19.0 %	0.60	15.2 %	2.10
39.6 %	1.06	31.7 %	1.55	24.7 %	5.32
		44.4 %	3.59	36.2 %	10.49

$(NH_4)_2SO_4$ (15°)		$ZnSO_4$ (18°)		KCH_3CO_2 (15°)	
p	$100\,\Delta$	p	$100\,\Delta$	p	$100\,\Delta$
7.5 %	0.27	7.6 %	0.20	7.5 %	0.10
14.9 %	0.67	12.6 %	0.49	20 %	0.32
25.5 %	1.82	19.2 %	0.87	40.4 %	1.42
		25.4 %	1.83	60.5 %	4.95

Eine andere Korrektion, welche auch für verdünnte Lösungen ohne wesentlichen Einfluss ist, wie schon Herr Dieterici hervorgehoben hat, muss eingeführt werden, wenn man alle osmotischen Arbeiten auf dieselbe Temperatur zurückführen will. Wenn keine Wärme bei der Austreibung des Wassers aus der Lösung verbraucht wird, so braucht man nur mit $273/273-t$ zu multiplizieren. Wird dagegen eine gewisse Wärme dabei frei, so bleibt p_1/p_{11} nicht vollkommen konstant.

Diese beiden Korrektionen sind von der Natur des aufgelösten Stoffes in höchstem Grade abhängig, so dass man nur sagen kann, dass sie für grosse Verdünnungen verschwinden.

So fordert $NaOH$, für welche die erstgenannte Korrektion ausserordentlich gross ist, in etwa doppeltnormaler Lösung (Gefrierpunkt etwa — 7·3 Grad) nur eine Korrektion der ersten Art von 0·68 Prozent. Da diese Korrektion sehr nahe dem Quadrate der Konzentration proportional zu sein scheint, ist sie für Lösungen, welche unter — 2 Grad gefrieren, ganz unmerklich und geringer als 0·1 Prozent.

Die Korrektion wegen der Verdünnungswärme ist nach Herrn Dieterici für so verdünnte Lösungen von derselben Grössenordnung[1]), und ist auch angenähert dem Quadrate der Konzentration proportional.

Wir finden also, dass die auf null Grad reduzierte osmotische Arbeit, $\pi_0 \cdot 273/273-t$, dem Gefrierpunkte (t) ausserordentlich nahe proportional ist (bis zu Temperaturen von -15^0 erreicht die Abweichung nicht 1 Prozent), und mit derselben Genauigkeit gilt dieser Satz für den osmotischen Druck, wenn t nicht grösser als etwa 2 Grade ausfällt.

Demnach folgt der osmotische Druck (bei der jetzt erreichbaren Genauigkeit der Beobachtungen), vollkommen den Gang des Gefrier-

[1]) Dieterici, Wied. Ann. **45**, 231. 1892.

punktes. Folglich nimmt der osmotische Druck per Gramm-Molekel anfangs mit steigender Konzentration ab, und zwar in demselben Verhältnis, wie die aus dem Leitvermögen bestimmten Dissociationsverhältnisse es bedingen[1]). Später wird die Abnahme (für Salze) etwas langsamer und zuletzt erfolgt ein Steigen dieser Grösse mit der Konzentration (nach den Beobachtungen von Rüdorff, Tammann und Dieterici[2]).)

Natürlich können für andere Körper (als Wasser) die Abweichungen von der Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck grösser ausfallen, je nach der Grösse der Konstanten in der Formel für die latente Schmelzwärme, jedenfalls ist die Abweichung für kleine Erniedrigungen (bis zu 2°) in gewöhnlichen Fällen nicht merklich.

In einer jüngst erschienenen Abhandlung hat Herr Dieterici die Thatsache in Zweifel gezogen, dass der osmotische Druck für Elektrolyte anfangs langsamer als die Konzentration wächst. Er hat experimentell gefunden, dass dies jedenfalls für einige Salze (4 unter 5 untersuchten) bei Konzentrationen, die mehr als normal sind, nicht zutrifft, was ja auch sehr gut mit den Gefrierpunktsbeobachtungen übereinstimmt. Jetzt glaubt Herr Dieterici den Beweis geliefert zu haben, dass dies auch der Fall sei für Verdünnungen, die bis zu $^1/_{16}$-n. gehen (für 5 untersuchte Salze), was in bestimmtestem Widerspruch zu meinen Gefrierpunktsbeobachtungen steht. Da Herrn Dietericis Beobachtungsmethode ihm nicht erlaubte, so verdünnte Lösungen zu untersuchen, wie die genannten, so hat er sich durch Extrapolation[3]) geholfen, indem er annimmt, dass für verdünntere Lösungen als normale die durch die Konzentration geteilte osmotische Arbeit genau denselben Wert behält, wie für die Normallösungen. Um zu beweisen, dass diese

---

[1]) Arrhenius, Diese Ztschr. **2**, 494. 1888. Bihang der Stock. Ak. **14**, Afd. 1, No. 9, S. 7. 1888.

[2]) Tammann, Mém. Pétersb. **35**, No. 9, 1887. Rüdorff, Pogg. Ann. **114**, 63. 1861. **116**, 55. 1862. Dieterici, Wied. Ann. **42**, 513. 1891.

[3]) Herr Dieterici nennt wohl (Wied. Ann. **45**, 233. 1892) seine Berechnungsweise „Interpolation", und dies ist sie auch, solange damit der Dampfdruck p_1 bei 0° der betreffenden Lösung berechnet wird. Aber wenn es sich darum handelt, $\frac{p - p_1}{np}$ (p = Druck des Wasserdampfes, n = Konzentration der Lösung) in dieser Weise zu berechnen — und dieser Fall kommt gerade hier vor — so kennt man den Wert dieser Grösse für reines Wasser nicht, und Herrn Dietericis Berechnungsweise ist in diesem Fall thatsächlich eine — übrigens etwas willkürliche — Extrapolation.

Extrapolation richtig ist, konstatiert Herr Dieterici, dass sie keine Ziffern ergiebt, welche mit dem v. Baboschen Gesetz in offenbarem Streit stehen — die Details dieser Kontrollrechnung scheinen übrigens nicht näher angegeben zu sein — und schliesst daraus, dass jedes Bedenken gegen seine Berechnungsweise damit widerlegt ist. Und nachdem Herr Dieterici bei seiner Berechnung angenommen hat, dass für Lösungen, welche verdünnter sind als normale, der osmotische Druck der Konzentration streng proportional sei, so muss die Dissociationstheorie, welche eine ähnliche Annahme nicht benutzt, nach Herrn Dieterici falsch sein. Wir sind aber in der Lage ohne Extrapolation den osmotischen Druck aus den Gefrierpunktsbestimmungen von 22 Elektrolyten (dazu kommt noch Schwefelsäure nach Pickerings Bestimmungen) zu berechnen, und alle diese Bestimmungen zeigen, dass die Forderung der Dissociationstheorie, wonach der osmotische Druck anfangs langsamer wächst, als der Konzentration proportional, vollkommen erfüllt ist. Und solange diese Bestimmungen unangefochten bleiben, werden wohl keine Extrapolationen die Sachlage in nennenswertem Grade zu ändern imstande sein.

In derselben Abhandlung äussert auch Herr Dieterici[1]), dass, wenn man mit ihm unelastischen Stoss zwischen Wasserdampfmolekeln und Salzmolekeln annimmt, man nicht die Dissociationstheorie anzunehmen brauche. Er ist der Meinung, dass „es bei dem unentwickelten Zustande der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten genügt diese Anschauungen anzudeuten“.

Es hält schwer, sich mit dieser Erklärung zu begnügen, da nach der gewöhnlichen Anschauung die Annahme von unelastischem Stoss zwischen Molekeln, weil sie nicht anzugeben vermag, wozu dabei der Energieverlust der fortschreitenden Bewegung verbraucht wird, mit dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in Widerspruch steht.

---

[1]) Dieterici, l. c. S. 226.

Über die wechselseitige Umwandlung der Laktone und der Oxysäuren.

Chemisch-dynamische Studie.

Von

Dr. **Paul Henry.**

(Aus dem Bull. de l'Ac. Roy. de Belgique.)

Die Laktone Fittigs sind die inneren Ester von Oxysäuren, welche das Hydroxyl in der γ-Stellung enthalten. Sie sind charakterisiert durch das Bestehen des Systems

$$>C-(CH_2)_2-CO \quad \text{(C und O ringförmig verbunden)}$$

Es ist bekannt, wie gross die Bedeutung ist, welche diese Klasse von Verbindungen in der Entwicklung der Chemie in den letzten Jahren erhalten hat.

Da die chemisch-dynamischen Studien heutzutage so wichtig geworden sind, habe ich es interessant und nützlich gefunden, die gegenseitigen Umwandlungen von Laktonen und Oxysäuren unter diesem Gesichtspunkte zu untersuchen.

Meine Versuche haben sich beschränkt auf das Butyro- und Valerolakton und weiterhin auf die γ-Oxybutter- und die γ-Oxyvaleriansäure, von denen die erste eine primäre, die zweite eine sekundäre Oxysäure ist.

Das Butyrolakton wurde durch trockne Destillation der Monochlor-γ-Oxybuttersäure[1]) $CH_2CC-CH_2-CH_2-COOH$ nach den Angaben von Louis Henry[2]) hergestellt.

---

[1]) Diese Säure selbst entsteht durch Hydratation ihres Nitrils, welches durch Einwirkung von KCN auf Trimethylenchlorbromid $CH_2Cl-CH_2-CH_2Br$ gewonnen wird.

[2]) Compt. rend. **101**, 1158.

Nachdem das Lakton mit einigen Stücken Baryumoxyd destilliert war, zeigte es sich vollkommen neutral. Es siedet dann bei 204° unter dem Druck von 756 m. Ich habe den Erstarrungspunkt in einem Gemische von festem Kohlendioxyd und Äther bestimmt; er liegt bei — 42°.

Das Valerolakton wurde durch Reduktion der Lävulinsäure[1]) vermittelst vierprozentigen Natriumamalgams nach Angaben von Wolff[2]) gewonnen. Es siedet konstant bei 206° unter 755 mm Druck, der Erstarrungspunkt liegt bei —31°.

Ich werde hier kurz mein Verfahren zur Reindarstellung der Basen geben. Um völlig kohlensäurenfreies Natron und Kali zu bekommen, habe ich diese Basen aus den entsprechenden Amalgamen dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde *Na* und *K* unter Petroleum in einem emaillierten Löffel geschmolzen und Quecksilber hinzugefügt. Dann wurde das geschmolzene Amalgam in Probiergläser gegossen und eingeschmolzen. Diese Gläser wurden in ausgekochtem Wasser zerschlagen und unter Abschluss von CO_2 aufbewahrt. Nach einigen Tagen war die Lauge gebildet. $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ waren reine käufliche Präparate, welche dann noch durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurden. $Ca(OH)_2$ war aus Marmor hergestellt. Die Aminbasen-Präparate waren aus der Fabrik Kahlbaum in Berlin bezogen. Die Lösungen der letzteren wurden vor dem Gebrauch mit Kalilauge destilliert.

I. Einwirkung von Basen auf die Laktone.

In diesem Falle wirken zwei Substanzen aufeinander ein, das Lakton und die Base. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach dem Gesetz der Massenwirkung durch folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{dx}{dt} = C(A-x)(B-x). \tag{1}$$

Dabei stellen A und B die ursprünglich vorhandene Menge Lakton und Base, x die Menge der umgewandelten Stoffe nach der Zeit t und C eine Konstante dar.

Die allgemeine Differentialgleichung vereinfacht sich, wenn man die Mengen A und B so wählt, dass sie chemisch äquivalent sind. Dann darf man $A = B$ setzen und die Gleichung 1 wird

$$\frac{dx}{dt} = C(A-x)^2, \tag{2}$$

[1]) Die Lävulinsäure war mir in grosser Menge von der Farbenfabrik Meister, Lucius und Brüning in Höchst zur Verfügung gestellt. Es sei mir gestattet, hier meinen besten Dank dafür auszusprechen.

[2]) Lieb. Ann. **208**, 104.

deren allgemeines Integral

$$\frac{1}{A-x} = Ct + \text{Konstante}$$

lautet.

Wenn man die Integrationskonstante so bestimmt, dass für die Zeit $t = 0$ die umgewandelte Menge x auch gleich null ist, so haben wir nach Substitution und Vereinfachung

$$\frac{x}{A-x} = ACt. \tag{3}$$

Diese Formel entspricht in der That dem allgemeinen Gang der Reaktion, weil das Produkt AC während des ganzen Vorganges konstant bleibt. Um den Vorgang mit Sicherheit und Bequemlichkeit zu verfolgen, war die günstigste Konzentration, wie mir meine Vorversuche gezeigt haben, so, dass das Äquivalentgewicht der Massen im ganzen in 200 l Wasser gelöst wurde. Da die Konzentration (0·005) sehr viel schwächer ist als diejenigen, welche bei früheren Untersuchungen angewandt wurden[1]), habe ich die Einwirkung einiger Basen in solcher Verdünnung besonders untersucht.

Die Methode meiner Untersuchungen ist kurz folgende. In einen Thermostat Ostwald'scher Konstruktion, in welchem die Temperatur genau auf 25° gehalten wurde, stellte man Flaschen mit 190 ccm der zu untersuchenden basischen Lösung. Nachdem dieselben diese Temperatur angenommen, wurden 10 ccm einer $\frac{1}{10}$-normalen Lösung des zu untersuchenden Lakton zugesetzt. Diese Lösung musste für jede einzelne Bestimmung neu hergestellt werden, weil die Laktone in Berührung mit Wasser sehr schnell saure Reaktion zeigen. Um den Verlauf der Reaktion zu verfolgen, wurden 20 ccm Lösung auspipettiert und vermittelst $\frac{1}{100}$-normaler Salzsäure titriert. Um vergleichbare Zahlen zu bekommen, wurden stets die gleichen Versuchsbedingungen beibehalten.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Laktonmengen A und x in Kubikzentimetern Salzsäure ausgedrückt. Die Wahl dieser willkürlichen Einheit gestattet, die Rechnungen sofort auszuführen. Die Zeit t ist in Minuten ausgedrückt.

---

[1]) Ostwald (Journ. f. prakt. Chemie **35**, 112) hat in seinen Versuchen über die Verseifung von Äthylacetat durch Basen die Konzentration 0·025 angewandt. Reicher hat sich bei seinen ähnlichen Versuchen nur einer Konzentration von 0·05 bedient (Lieb. Ann. **228**, 257).

I. Einwirkung von KOH. $A = 9.80$.

Tabelle 1 und 2.

A. Butylrolakton.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	4·25	0·7658	0·2552	4·28	0·7764	0·2588
5	5·38	1·217	0·2434	5·52	1·290	0·2580
7	6·10	1·648	0·2354	6·30	1·800	0·2571
9	6·79	2·256	0·2506	6·90	2·379	0·2643
11	7·20	2·769	0·2517	7·24	2·828	0·2570
13	7·50	3·261	0·2508	7·50	3·261	0·2508
15	7·70	3·667	0·2444	7·84	3·999	0·2532
17	7·95	4·297	0·2521	8·01	4·474	0·2631
		Mittelwert	0·2480		Mittelwert	0·2575

Mittel aus beiden Versuchen 0·2527.

Tabelle 3 und 4.

B. Valerolakton.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	2·77	0·3941	0·1313	2·80	0·400	0·1333
5	3·80	0·6333	0·1266	3·96	0·6781	0·1356
7	4·60	0·8947	0·1278	4·63	0·8958	0·1308
9	5·20	1·131	0·1256	5·20	1·131	0·1318
11	5·52	1·353	0·1230	5·80	1·450	0·1325
13	5·91	1·602	0·1232	6·20	1·722	0·1307
15	6·50	1·970	0 1313	6·48	1·952	0·1327
17	6·73	2·193	0·1290	6·79	2·256	0·1313
		Mittelwert	0·1271		Mittelwert	0·1323.

Wenn ich den Mittelwert dieser Resultate nehme, und ihn mit den Werten von sechs anderen Bestimmungsreihen vergleiche, bei denen die Grenzwerte 0·1227 und 0·1337 waren, während die übrigen im allgemeinen die Mitte hielten, so erhalte ich als allgemeinen Mittelwert 0·1308.

II. Einwirkung von $NaOH$. $A = 9.80$.

Tabelle 5 und 6.

A. Butyrolakton.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	4·22	0·7363	0·2454	4·20	0·7499	0·2499
5	5·50	1·279	0·2558	5·51	1·284	0·2568
7	6·30	1·800	0·2571	6·23	1·745	0·2493
9	6·82	2·289	0·2542	6·80	2·267	0·2512
11	7·25	2·843	0·2584	7·19	2·755	0·2504
13	7·57	3·394	0·2610	7·54	3·336	0·2566
15	7·80	3·900	0·2600	7·77	3·827	0·2551
17	7·99	4·414	0·2596	7·97	4·355	0·2563
		Mittelwert	0·2564		Mittelwert	0·2532

Mittelwert aus beiden Versuchen 0·2548.

Tabelle 7 und 8.

B. Valerolakton.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	2·70	0·3803	0·1267	2·60	0·3612	0·1204
5	3·82	0·6389	0·1277	3·80	0·6333	0·1266
7	4·55	0·8666	0·1238	4·55	0·8666	0·1238
9	5·27	1·163	0·1292	5·23	1·143	0·1270
11	5·82	1·462	0·1329	5·78	1·437	0·1306
13	6·10	1·648	0·1267	6·12	1·663	0·1279
15	6·45	1·926	0·1284	6·41	1·891	0·1260
17	6·73	2·193	0·1290	6·72	2·182	0·1284
		Mittelwert	0·1268		Mittelwert	0·1262

Der Mittelwert dieser Resultate, verglichen mit denen von acht anderen Bestimmungsreihen, mit den Grenzwerten 0·1227 und 0·1337 ergiebt den allgemeinen Mittelwert 0·1273.

III. Einwirkung von $Ca(OH)_2$. $A = 9·81$.

Tabelle 9 und 10.

A. Butyrolaktone.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	4·06	0·7073	0·2357	4·06	0·7073	0·2357
5	5·22	1·140	0·2280	5·32	1·188	0·2376
7	6·08	1·635	0·2335	6·10	1·648	0·2354
9	6·66	2·121	0·2356	6·73	2·193	0·2436
11	7·11	2·643	0·2402	7·15	2·577	0·2460
13	7·43	3·135	0·2410	7·50	3·261	0·2508
15	7·67	3·600	0·2400	7·71	3·690	0·2460
17	7·91	4·185	0·2461	7·90	4·158	0·2445
		Mittelwert	0·2375		Mittelwert	0·2437

Mittelwert aus beiden Versuchen 0·2406.

Tabelle 11 und 12.

B. Valerolakton.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	2·67	0·3748	0·1249	2·66	0·3726	0·1242
5	3·70	0·6065	0·1213	3·72	0·6117	0·1234
7	4·50	0·8489	0·1212	4·59	0·8810	0·1258
9	5·11	1·089	0·1210	5·13	1·098	0·1220
11	5·67	1·370	0·1245	5·67	1·370	0·1245
13	6·06	1·620	0·1247	6·06	1·620	0·1247
15	6·40	1·882	0·1254	6·35	1·841	0·1225
17	6·76	2·223	0·1300	6·70	2·161	0·1271
		Mittelwert	0·1241		Mittelwert	0·1242

Der Mittelwert dieser Resultate, verglichen mit denen von zwei anderen Bestimmungsreihen, die 0·1239 und 0·1247 sind, ergiebt den allgemeinen Mittelwert 0·1241.

IV. Einwirkung von $Sr(OH)_2$. $A = 9·80$.

Tabelle 13 und 14.

A. Butyrolakton.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	4·20	0·7399	0·2499	4·16	0·7365	0·2455
5	5·52	1·260	0·2520	5·39	1·223	0·2446
7	6·20	1·722	0·2457	6·17	1·662	0·2374
9	6·80	2·267	0·2518	6·73	2·193	0·2436

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
11	7·18	2·740	0·2490	7·10	2·629	0·2390
13	7·49	3·243	0·2492	7·57	3·394	0·2610
15	7·78	3·851	0·2566	7·78	3·851	9·2566
17	7·95	4·297	0·2521	7·93	4·241	0·2494
		Mittelwert	0·2508		Mittelwert	0·2488

Mittelwert aus beiden Versuchen 0·2498.

Tabelle 15 und 16.

B. Valerolakton.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	2·70	0·3803	0·1267	2·57	0·3555	0·1185
5	3·75	0·6198	0·1239	3·75	0·6198	0·1239
7	4·60	0·8847	0·1263	4·52	0·8561	0·1223
9	5·29	1·173	0·1303	5·22	1·140	0·1266
11	5·77	1·432	0·1301	5·68	1·378	0·1252
13	6·16	1·693	0·1302	6·19	1·715	0·1232
15	6·47	1·857	0·1238	6·47	1·943	0·1292
17	6·82	2·289	0·1346	6·78	2·245	0·1320
		Mittelwert	0·1281		Mittelwert	0·1263

Der Mittelwert dieser Resultate verglichen mit denen von zwei anderen Bestimmungsreihen, die 0·1260 und 0·1248 sind, ergiebt den allgemeinen Mittelwert 0·1263.

V. Einwirkung von $Ba(OH)_2$. $A = 9{\cdot}80$.

Tabelle 17 und 18.

A. Butyrolakton.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	4·23	0·7591	0·2530	4·27	0·7721	0·2573
5	5·43	1·243	0·2486	5·48	1·269	0·2538
7	6·15	1·685	0·2407	6·37	1·693	0·2420
9	6·74	2·203	0·2449	6·69	2·151	0·2400
11	7·11	2·643	0·2403	7·10	2·629	0·2481
13	7·43	3·273	0·2517	7·50	3·261	0·2508
15	7·71	3·990	0·2660	7·70	3·667	0·2444
17	7·95	4·297	0·2521	8·00	4·444	0·2614
		Mittelwert	0·2484		Mittelwert	0·2472

Mittelwert aus beiden Versuchen 0·2478.

Tabelle 19 und 20.

B. Valerolakton.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	2·65	0·3706	0·1235	2·70	0·3803	0·1267
5	3·78	0·6279	0·1255	3·67	0·5973	0·1199
7	4·60	0·8847	0·1263	4·58	0·8754	0·1222
9	5·30	1·152	0·1280	5·10	1·085	0·1205
11	5·66	1·368	0·1243	5·68	1·378	0·1252
13	6·09	1·642	0·1263	6·12	1·663	0·1279
15	6·46	1·934	0·1289	6·33	1·824	0·1216
17	6·66	2·141	0·1260	6·78	2·245	0·1320
		Mittelwert	0·1263		Mittelwert	0·1245

Der Mittelwert dieser Resultate verglichen mit denen von drei anderen Bestimmungsreihen, die 0·1257, 0·1250 und 0·1248 sind, ergiebt den allgemeinen Mittelwert 0·1252.

Bei der Berechnung des Wertes von AC für NH_3 und die Amine ist zu beachten, dass dieser Wert während des ganzen Vorgangs nicht unverändert bleibt, sondern nach und nach geringer wird. Ich werde später bei der Erörterung meiner Resultate auf den Grund dieser Abweichung zurückkommen. Dennoch sind, wenn es sich um das Valerolakton handelt, die Werte von AC wenigstens während den ersten 17 Minuten, der Dauer meiner Beobachtungen, konstant. An dem Beispiel von CH_3NH_2 werde ich nachweisen, dass es gegen Ende des Vorgangs nicht mehr so ist. Dagegen nimmt bei dem Butyrolakton AC schon in den ersten Augenblicken ab, und darauf werde ich bei Aufstellung der Tabellen Rücksicht nehmen. Ich werde mich deshalb beschränken, den Wert von AC auf Grund der Mittel aus zwei Werten von x zu berechnen. Diese zwei Werte stehen in der zweiten und dritten Spalte.

VI. Einwirkung von CH_3NH_2. $A = 9.88$.

Tabelle 21 und 22.

A. Butyrolakton.

t	x		Mittelwert	$\frac{x}{x-A}$	AC
3	1·31	1·39	1·35	0·1582	0·05273
5	2·06	2·10	2·08	0·2667	0·05334
7	2·56	2·61	2·59	0·3553	0·05075
9	3·01	3·10	3·06	0·4486	0·04984
11	3·37	3·41	3·39	0·5224	0·04749
13	3·68	3·68	3·68	0·5934	0·04518
15	3.98	3·88	3·93	0·6549	0·04366
17	4·24	4·22	4·23	0·7487	0·04404
30	5·08	5·18	5·13	1·080	0·03600
40	5·71	5·80	5·75	1·392	0·03480
50	6·17	6·05	6·16	1·656	0·03332
70	6·88	6·78	6·83	2·240	0·03200
90	7·24	7·18	7·21	2·701	0·03001
120	7·70	7·59	7·65	3·431	0·02859

Wert von $AC = 0.0533$.

Tabelle 23 und 24.

B. Valerolakton.

t	x		Mittelwert	$\frac{x}{x-A}$	AC
3	0·66	0·66	0·66	0·07158	0·02386
5	1·02	1·00	1·01	0·1139	0·02278
7	1·35	1·36	1·35	0·1583	0·02261
9	1 74	1·65	1·70	0·2078	0·02308
11	2·14	2·03	2·09	0·2683	0·02439
13	2·38	2·35	2·37	0·3156	0·02427
15	2·51	2·48	2·49	0·3370	0·02246
17	2·79	2·68	2.74	0·3838	0·02258
30	3·98	3·96	3·97	0·6717	0·02239
40	4·61	4·65	4·63	0·8818	0·02204
50	5·02	5·05	5·04	1·041	0·02082
70	5·70	5·70	5·70	1·363	0·01947
90	6·20	6·23	6·22	1·700	0·01888
120	6·81	6·73	6·77	2 176	0·01771

Wert von $AC = 0.0239$.

VII. Einwirkung von $C_2H_5NH_2$. $A = 9{\cdot}80$.

Tabelle 25 und 26.

A. Butyrolakton.

t	x		Mittelwert	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	1·29	1·40	1·35	0·1597	0·05323
5	2·02	2.06	2·04	0·2628	0·05256
7	2·57	—	2·57	0·3535	0·05078
9	3·02	3·07	3·05	0·4519	0·05021
11	3·41	3·46	3·44	0·5409	0·04917
13	3·74	3·80	3·77	0·6252	0·04809
15	4·00	4·10	4·05	0·7044	0·04696
17	—	4·27	4·27	0·7721	0·04541

Wert von $AC = 0{\cdot}0532$.

Tabelle 27 und 28.

B. Valerolakton.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	0·70	0·07693	0·02564	0·73	0·08048	0·02682
5	1·20	0·1395	0·02750	1·20	0·1395	0·02750
7	1·54	0·1864	0·02662	1·62	0·1975	0·02821
9	1·91	0·2426	0·02695	1·90	0·2405	0·02672
11	2·25	0·2981	0·02710	2·22	0·2929	0·02753
13	2·50	0·3425	0·02642	2·54	0·3497	0·02690
15	2·78	0·3960	0·02640	2·73	0·3862	0·02574
17	3·00	0·4412	0·02595	3·02	0·4454	0·02620
		Mittelwert	0·02669		Mittelwert	0·02695

Mittelwert aus beiden Versuchen 0·02682.

VIII. Einwirkung von $(CH_3)_2NH$. $A = 9{\cdot}80$.

Tabelle 29 und 30.

A. Butyrolakton.

t	x		Mittelwert	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	1·42	1·48	1·45	0·1737	0·05756
5	2·16	2·18	2·17	0·2844	0·05688
7	2·68	2·76	2·72	0·3842	0·05490
9	3·20	3·27	3·24	0·4938	0·05486
11	3·63	3·70	3·67	0·5987	0·05442
13	3·99	4·06	4·03	0·6984	0·05372
15	4·24	4·33	4·29	0·7785	0·05190
17	4·55	4·60	4·58	0·8774	0·05162

Wert von $AC = 0{\cdot}0576$.

Tabelle 31 und 32.

B. Valerolakton.

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	0·87	0·0974	0·03246	0·86	0·0962	0·03250
5	1·38	0·1639	0·03278	1·30	0·1530	0·03060
7	1·77	0·2205	0·03150	1·73	0·2143	0·03061
9	2·18	0·2861	0·03180	2·10	0·2727	0·03030
11	2·38	0·3207	0·02915	2·46	0·3352	0·03047
13	2·67	0·3744	0·02880	2·70	0·3803	0·02926
15	2·98	0·4374	0·02916	2·99	0·4391	0·02927
17	3·22	0·4895	0·02879	3·27	0·5007	0·02945

Wert von $AC = 0·0326$.

IX. Einwirkung von NH_3. $A = 9·90$.

Tabelle 33 und 34.

A. Butyrolakton.

t	x		Mittelwert	$\frac{x}{A-x}$	AC
5	0·57	0·54	0·55	0·05933	0·01186
9	0·77	0·71	0·74	0·08177	0·00908
14	0·99	0·99	0·99	0·1125	0·00804
19	1·29	1·26	1·28	0·1503	0.00791
23	1·39	1·41	1·40	0·1668	0·00725
31	1·73	1·73	1·73	0·2146	0·00692
40	1·92	1·97	1·94	0·2475	0·00619

Wert von $AC = 0·02$ [1]).

Tabelle 35 und 36.

B. Valerolakton.

t	x		Mittelwert	$\frac{x}{A-x}$	AC
3	0.17	0·18	0·18	0·01852	0·00617
6	0·26	0·30	0·28	0·02917	0·00486
9	0·38	0·37	0·38	0·03987	0·00443
12	0·48	0·52	0·50	0·05319	0·00442
18	0·70	0·74	0·72	0·07859	0·00436
27	1·00	1·05	1·03	0·1161	0·00430
35	1·24	1·28	1·26	0·1458	0·00417
50	1·59	1·69	1·64	0·1997	0·00390

Wert von $AC = 0·01$ [1]).

Wenn wir die Reaktionsgeschwindigkeiten ein und derselben Base mit Bezug auf die beiden Laktone vergleichen, so sehen wir, dass die Umwandlung des Butyrolaktons 1·99 mal so schnell verläuft, wie die des Valerolaktons. Die nachstehende Tabelle zeigt diese Verhältnisse.

[1]) Diese Werte von AC wurden bestimmt, indem man sie für den ersten Augenblick der Reaktion ausrechnet. Was annähernd erhalten wird, wie es Ostwald gezeigt hat (Journ. f. prakt. Chemie **35**, 117), wenn man auf einem Koordinaten-System die Zeiten t als Abscissen und die entsprechenden Werte von AC als Ordinaten aufstellt und die so erhaltene Kurve dann ausführt, bis sie die Koordinatenaxe durchschneidet.

Tabelle 37.

Base	Butyrolakton	Valerolakton	Verhältnis
KOH	0.2527	0·1308	1·93
$NaOH$	0·2548	0·1273	2·00
$Ca(OH)_2$	0·2406	0·1241	1·94
$Sr(OH)_2$	0·2498	0·1263	1·99
$Ba(OH)_2$	0·2478	0·1252	1·97
CH_3NH_2	0·05300	0·0230	2·31
$C_2H_5NH_2$	0·05323	0·02682	1·98
$(CH_3)_2NH$	0·05756	0·03260	1·77
NH_3	0·02	0·01	2·00

Mittelwert 1·99.

Wir sehen daraus, dass die Umwandlung eines Laktons in das Salz einer primären Oxysäure leichter vor sich geht als die Umwandlung in das Salz einer sekundären Oxysäure. Ich bedaure, dass ich keine grössere Zahl von Laktonen nach dieser Richtung untersuchen konnte, um diese Beziehung zu verallgemeinern.

Wenn wir nun die Resultate, welche wir bei der Untersuchung dieser Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten haben, im Hinblick auf die van't Hoff-Arrhenius'sche Theorie betrachten, so gelangen wir zu folgenden Ergebnissen.

Nach dieser Theorie sind bekanntlich die Elektrolyte in ihrer Lösung in die entsprechenden Ionen dissociiert und ihre Wirkung auf irgend einen chemischen Vorgang ist durch das Mass des Dissociationszustandes bedingt. Weil nun die Dissociation ihr Mass in dem Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit zur Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung findet, werden die Reaktionsgeschwindigkeiten diesem Verhältnisse proportional sein. Die nachfolgende Tabelle zeigt diese Beziehungen. In Spalte II und III sind die für AC gefundenen Werte, in Spalte IV und V die für den Dissociationsgrad bei der Verdünnung von 200 l berechneten enthalten.

Tabelle 38.

I.	II.	III.	IV.	V.
KOH	253	131	253	131
$NaOH$	255	128	232	122
$Ca(OH)_2$	241	124	224	117
$Sr(OH)_2$	250	126	224	117
$Ba(OH)_2$	247	125	230	120

Vergleichen wir noch die Werte AC, die ich bei einer Verdünnung von 200 l erhalten habe, mit denjenigen, welche Ostwald bei der Verdünnung von 40 l gefunden hat, als er die Äthylacetatverseifung studierte.

Tabelle 39.

Basen	Butyrolakton	Valerolakton	Äthylacetat	
KOH	25·3	13·1	25·3	11·3[1]
$NaOH$	25·5	12·7	25·4	13·2
CH_3NH_2	53·3	23·9	29·9	15·5
$C_2H_5NH_2$	53·2	26·8	29·9	15·5
$(CH_3)_2NH$	57·6	32·5	35·4	18·0
NH_3	2·0	1·0	0·47	0·24

Wir sehen, dass die Werte von AC für die starken Basen fast identisch geblieben sind, weil ihr Dissociationszustand auch bei der grossen Zunahme der Verdünnung (1:50) sich kaum geändert hat. Für NH_3 aber und seine Derivate sind die Werte von AC, die ich erhalten habe, viel grösser geworden, weil diese schwachen Basen durch die grössere Verdünnung aktiver geworden sind.

Wir haben früher gesehen, dass die Werte von AC für NH_3 und die Amine sich stets vermindern. Diese Thatsache hat man der Gegenwart des entstandenen Salzes zugeschrieben, das durch seinen stark dissociierten Zustand die Dissociation der schwachen Basen erniedrigt und infolgedessen ihre Thätigkeit behindert.

Arrhenius, dem wir die ersten Versuche nach dieser Richtung hin verdanken, hat diese so eingehend und vollkommen durchgeführt[2]), dass es mir unnötig erschienen ist, sie fortzusetzen.

Wenn nun die Basen in ihre Ionen, Metall und Hydroxyl, dissociiert sind, so fragt es sich, welches von diesen beiden die Reaktion bedingt?

Die Ähnlichkeit dieses Vorganges mit dem der Neutralisation der Säuren[3]) berechtigt uns zur Antwort: es muss OH sein.

Das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit aber giebt uns eine doppelte Bestätigung dieser Annahme. Die erste ergiebt sich aus der Identität der Werte von AC. Denn es ist gleichgültig, welches Metall sich neben dem OH befindet, vorausgesetzt, dass die betreffenden Basen fast vollständig dissociiert sind.

Wenn das positive Ion die Reaktion bedingte, so würde daraus folgen, dass die im Ionenzustande befindlichen Metalle in diesem Falle ihre individuellen Eigenschaften verloren hätten. Das ist jedoch durchaus nicht wahrscheinlich, wie unter anderem schon die Versuche von Hittorf[4]) über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen zeigen, deren Werte bei verschiedenen Metallen sehr verschieden sind (bei 25°).

[1]) Die Werte für KOH sind gleich gesetzt.

[2]) Diese Zeitschr. **1**, 121. — **2**, 289.

[3]) Diese Zeitschr. **3**, 4. [4]) Wied. Ann. **13**, 289.

Ein zweiter Beweis ist uns durch die Gestalt der Differentialgleichung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Basen zweiwertiger Metalle gegeben. Zu diesem Zwecke habe ich die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung des Äthylacetats unter Einwirkung des Baryts untersucht. Ich habe das Äthylacetat gewählt statt des Laktons, weil das letztere sich zu rasch umwandelt und ich deswegen die Verhältnisse der beiden Körper zu einander nicht genug hätte ändern können. Die chemische Gleichung, welche dieser Reaktion entspricht, lautet:

$$Ba(OH, OH) + 2 \text{ Acetat} = 2 \text{ Alkohol} + \text{Baryum-Acetat}.$$

Wir ersehen daraus, dass für den Fall, dass das Ba Ion die wirksame Masse ist, sich eine Differentialgleichung dritter Ordnung ergiebt, da zwei Molekule Acetat für ein Atom Ba vorhanden sein müssen. Die Gleichung hat dann folgende Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = C(A-x)^2(B-x), \tag{4}$$

wobei $(A-x)$ und $(B-x)$ sich auf die wirksame Masse von Acetat und Baryum beziehen.

Wenn dagegen OH die Reaktion bedingt, so findet jedes Moleküle Acetat ein entsprechendes OH-Ion; die Differentialgleichung wird dann folgendermassen lauten:

$$\frac{dx}{dt} = C(A-x)(B-x). \tag{5}$$

Die Lösung der Gleichung lautet:

$$\log \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = (A-B)\,Ct. \tag{6}$$

Ich habe jedoch die Lösung ein wenig abgeändert. In der Formel (6) nämlich ist die Differentialkonstante so bestimmt worden, dass für die Zeit $t = 0$ die Menge x gleichfalls gleich null ist. Statt derselben habe ich nun folgende Formel benutzt:

$$\log \frac{B'(A'-x')}{A'(B'-x')} = (A'-B')\,Ct_1. \tag{7}$$

In dieser ist die Integrationskonstante so bestimmt worden, dass für die Zeit $t_1 = 1$ Minute die Menge $x = x_0$ ist (x_0 bedeutet die Menge Acetat, welche nach 1 Minute umgewandelt ist).

Wenn wir dann statt A und B die Werte $A' + x_0$ und $B' + x_0$ setzen, welche ihnen gleich sind, und statt x den Wert $x' + x_0$ (x' ist die in jedem Augenblicke umgewandelte Menge, gerechnet von dem Zeitpunkte 1′ an), so erhalten wir die Gleichung (7). Ich habe die aufeinander wirkenden Mengen so gewählt, dass für ein und dieselbe Menge

Baryt die entsprechende Menge Acetat 3, 2 oder 1·5 mal grösser oder kleiner war.

Unter diesen Bedingungen müssen die Werte $3A = B$, $2A = B$, $1{\cdot}5A = B$, $\frac{A}{3} = B$, $\frac{A}{2} = B$ und $\frac{2A}{3} = B$ in die Lösung der Gleichung (6) eingesetzt werden. Vor jede Versuchsreihe werde ich nun die Formel (7) einschreiben, wobei ich die verschiedenen Werte von A substituiere.

Ich habe bei diesen Versuchen dieselbe Methode angewandt, wie bei meinen Versuchen mit Laktonen.

Die Temperatur war 17·5°. Das Barytwasser war eine $^1/_{46{\cdot}40}$-normale Lösung, und die Salzsäure, welche zur Titration diente, $^1/_{50}$-normal.

Tabelle 40 und 41.

I. $\frac{Ba}{2} OH + C_4H_8O_2$ oder $A = B$

t_1	x'	$\frac{x'}{A'-x'}$	$A'C$	x'	$\frac{x'}{A'-x'}$	$A'C$
0	$A' =$ 9·80.			$A' =$ 9·81.		
2	0·69	0·07573	0·0378	0·71	0·07804	0·0385
4	1·30	0·1530	0·0382	1·31	0·1541	0·0385
6	1·80	0·2250	0·0375	1·81	0·2263	0·0377
8	2·30	0·3014	0·0383	2·30	0·3063	0·0384
10	2·72	0·3840	0·0384	2·71	0·3817	0·0382
14	3·40	0·5313	0·0383	3·30	0·5069	0·0362
18	3·95	0·6753	0·0376	4·01	0·6914	0·0384
22	4·50	0·8492	0·0386	4·50	0·8475	0·0385
		Mittelwert	0·0381		Mittelwert	0·0380

Mittelwert einer dritten Reihe von Bestimmungen 0·0388.
Allgemeiner Mittelwert 0·0383.

Tabelle 42 und 43.

II. $\frac{Ba}{2} OH + 2C_4H_8O_2$ oder $2A = B$

t_1	x'	$\log \frac{A' - \frac{x'}{2}}{A'-x'}$	$A'C$	x'	$\log \frac{A' - \frac{x'}{2}}{A'-x'}$	$A'C$
0	$A' =$ 9·33.					
2	1·23	0·0316	0·0163	1·27	0·0335	0·0167
4	2·23	0·0631	0·0160	2·30	0·0654	0·0163
6	3·11	0·0966	0·0161	3·18	0·0991	0·0165
8	3·82	0·1287	0·0161	3·88	0·1312	0·0164
10	4·36	0·1580	0·0158	4·46	0·1624	0·0162
12	4·93	0·1930	0·0160	4·97	0·1944	0·0162
14	5·42	0·2281	0·0161	5·48	0·2311	0·0164
16	5·80	0·2605	0·0162	5·78	0·2559	0·0160
		Mittelwert	0·0161		Mittelwert	0·0164

Mittelwert einer anderen Bestimmung 0·0164.
Allgemeiner Mittelwert 0·0163.

Tabelle 44 und 45.

III. $\frac{Ba}{2} OH + 3\, C_4 H_8 O_2$ oder $3A = B$

t_1	x'	$\log \frac{A' - \frac{x'}{3}}{A' - x'}$	$2A'C$	x'	$\log \frac{A' - \frac{x'}{3}}{A' - x'}$	$2A'C$
0	$A' = 8·80.$			$A' = 8·73.$		
2	1·76	0·0667	0·0333	1·71	0·0654	0·0327
4	3·10	0·1346	0·0332	3·00	0·1308	0·0327
6	4·11	0·1998	0·0333	4·02	0·1956	0·0326
8	4·89	0·2643	0·0331	4·83	0·2615	0·0327
10	5·59	0·3348	0·0334	5·50	0·3296	0·0329
12	6·08	0·3961	0·0330	6·00	0·3919	0·0326
14	6·50	0·4595	0·0328	6·44	0·4584	0·0327
16	6·86	0·5271	0·0330	6·81	0·5269	0·0328

Mittelwert 0·0332 — 0·0327

Anderer Mittelwert 0·0325 — Allgem. Mittelwert 0·0328

Tabelle 46 und 47.

IV. $\frac{Ba}{2} OH + 1·5\, C_4 H_8 O_2$ oder $1·5\, A = B$

t_1	x'	$\log \frac{A' - \frac{x'}{1·5}}{A' - x'}$	$\frac{A'C}{2}$	x'	$\log \frac{A' - \frac{x'}{1·5}}{A' - x'}$	$A'C$
0	$A' = 9·60.$					
2	1·03	0·164	0·0820	1·00	0·166	0·0830
4	1·90	0·357	0·0892	1·95	0·323	0·0807
6	2·55	0·494	0·0823	2·60	0·502	0·0838
8	3·15	0·706	0·0882	3·20	0·662	0·0825
10	3·60	0·792	0·0792	3·71	0·823	0·0823
12	4·09	0·965	0·0804	4·13	0·992	0·0829
14	4·50	0·1120	0·0800	4·59	0·1138	0·0813
16	4·89	0·1290	0·0806	4·93	0·1296	0·0806

Mittelwert 0·0827 — 0·0822

Anderer Mittelwert 0·0830 — Allgem. Mittelwert 0·0826

Tabelle 48 und 49.

V. $\frac{Ba}{2} (OH) + 0·5\, C_4 H_8 O_2$ oder $\frac{A}{2} = B$

t_1	x'	$\log \frac{A' - x'}{A' - 2x'}$	$A'C$	t_1	x'	$\log \frac{A' - x'}{A' - 2x'}$	$A'C$
0	$A' = 10·27.$						
2	0·37	0·0165	0·0820	0	$A' = 10·24.$		
4	0·71	0·0336	0·0840	2	0·34	0·0151	0·0755
6	1·03	0·0514	0·0856	4	0·65	0·0305	0·0762
10	1·37	0·0726	0·0726	11	1·42	0·0763	0·0763
15	1·94	0·1151	0·0730	15	1·82	0·1058	0·0706
22	2·53	0·1719	0·0781	22	2·41	0·1599	0·0730
30	2·97	0·2268	0·0756	30	2·89	0·2170	0·0723
42	3·57	0·3306	0·0787	35	3·22	0·2665	00·761

Mittelwert 0·0787 — 0·0749

Mittelwert einer dritten Bestimmung 0·0771. — Allgem. Mittelwert 0·0769.

Tabelle 50 und 51.

VI. $\frac{Ba}{2} OH + \frac{1}{3} C_4H_8O_2$ oder $\frac{A}{3} = B$

t_1	x'	$\log \frac{A' - x'}{A' - 3x'}$	$2AC$	t_1	x'	$\log \frac{A' - x'}{A' - 3x'}$	$2A'C$
0	$A' = 10{\cdot}24$						
2	0·15	0·0220	0·0110	0	$A' = 10{\cdot}24$		
4	0·45	0·0427	0·0108	4	0·44	0·0409	0·0102
7	0·72	0·0716	0.0103	8	0·81	0·0809	0·0102
10	1·03	0·1099	0·0110	12	1·23	0·1385	0·0115
14	1·33	0·1539	0·0109	16	1·44	0·1722	0·0107
18	1·61	0·2028	0·0112	22	1·84	0·2517	0·0114
22	1·74	0·2287	0·0104	30	2·14	0·3264	0·0108
30	2·24	0·3565	0·0118	40	2·55	0·4727	0·0118
		Mittelwert	0·0109				0·0109

Mittelwert einer dritten Bestimmung 0·0104 Allgem. Mittelwert 0·0107.

Tabelle 52 und 53.

VII. $\frac{Ba}{2} OH + \frac{C_4H_8O_2}{1{\cdot}5}$ oder $\frac{A}{1{\cdot}5} = B$

t_1	x'	$\log \frac{A' - x'}{A' - 1{\cdot}5x'}$	$\frac{0{\cdot}5 A' C t_1}{1{\cdot}5}$	t	x	$\log \frac{A' - x'}{A' - 1{\cdot}5x'}$	$\frac{0{\cdot}5 A' C t_1}{1{\cdot}5}$
0	$A' = 10{\cdot}11.$						
2	0·51	0·0115	0·0575	2	0·52	0·0119	0·0595
4	0·96	0·0234	0·0592	4	0·94	0·0227	0·0570
6	1·42	0·0370	0·0616	6	1·46	0·0376	0·0616
8	1·77	0·0474	0·0592	8	1·84	0·0510	0·0624
10	2·11	0·0636	0·0636	10	2·14	0·0623	0·0623
12	2·44	0·0752	0·0627	15	2·85	0·0941	0·0624
14	2·68	0·0863	0·0616	22	3·51	0·1331	0·0605
16	2·99	0·1019	0·0636				
		Mittelwert	0·0611				0·0607

Mittel aus beiden Versuchen 0·0609.

Wie aus den vorstehenden Tabellen ersichtlich ist, zeichnen sich die Werte der Konstante in dem Falle, dass Acetat überwiegt, durch ihre Konstanz aus, gegenüber dem Falle, dass das Baryumhydrat in grosser Menge vorhanden ist. Diese Verschiedenheit ist nur durch die Gestalt der Formel veranlasst, welche zur Berechnung dient.

Im ersteren Falle nämlich sind die Werte von x' durch 3, 2 oder 1·5 dividiert, während im zweiten Falle dieselben Faktoren die Werte multiplizieren. Der Einfluss der Versuchsfehler ergiebt sich daraus wohl ohne weiteres.

Ich erwähne noch, dass ich mich vergebens bemüht habe, meine Versuche mit Baryumhydrat nach der Formel (6) zu berechnen, deren Lösungen Prof. Fuhrmann[1]) eingehend studiert hat. Wie vorauszusehen war, zeigten die Werte von C keine Konstanz mehr. Ich halte es deshalb für unnötig, die Rechnungen hier mitzuteilen.

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 89.

II. Umwandlung der γ-Oxybuttersäure und γ-Oxyvaleriansäure in Laktone unter Einwirkung von Säure.

Die γ-Oxyderivate der Butter- und Valeriansäure sind aus ihren Silbersalzen durch verdünnte Salzsäure hergestellt worden. Dabei wurde die Temperatur stets unter 0° gehalten und jeder Überschuss von *HCl* oder Silbersalz vermieden. Es ist dies sehr leicht zu erreichen, indem man die Einwirkung von $AgNO_3$ oder *HCl* auf kleine Quantitäten der Säurelösung beobachtet, welche vorher zum Kochen gebracht sind, um das *AgCl* abzuscheiden. Diese Operation nimmt ungefähr $^3/_4$ Stunde in Anspruch, die dabei gebildete Menge Lakton ist — entgegen der bisherigen Meinung — sehr gering, wie man aus folgendem Versuch ersehen kann.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der $^1/_5$-normalen γ-Oxyvaleriansäure-Lösung, welche sich, wie wir später sehen werden, am schnellsten in Lakton verwandelt, wurde bei 0° untersucht, und es ergab sich, dass nach 24 Stunden kaum 3% der Säure in Lakton übergegangen war. Wenn wir diese Menge auf eine Stunde berechnen, so fällt sie offenbar in die Titrationsfehler.

Endlich ist noch zu bemerken, dass das Silbersalz der γ-Oxybuttersäure nicht so unbeständig oder gar nicht existenzfähig ist, wie es nach Saytzeff's[1]) Angaben sein soll. Wahrscheinlich hat er die Darstellung desselben in kleinen Mengen versucht. Beim Kochen hat sich dann das Salz schwarz gefärbt, wie ich es selbst beobachtet habe. Nichtsdestoweniger aber habe ich aus 50 g Lakton 100 g Silbersalz erhalten, was mehr als 80% der berechneten Menge entspricht. Das Salz krystallisiert sehr leicht aus heissem Wasser in weissen, perlmutterartigen Blättchen, die sehr lichtbeständig sind und bei der Analyse folgende Resultate ergaben, nachdem sie bei 50° getrocknet waren:

I. 0·5050 g Silbersalz gaben 0·3430 g *AgCl*
II. 0·6104 g „ „ 0·4160 g *AgCl*.

Ag berechnet:	*Ag* gefunden:
51·18%	I. 51·14%
	II. 51·33%.

Die Einwirkung der Säuren auf die γ-Oxysäuren, welche in die entsprechenden Laktone umgewandelt werden, knüpft sich an die Reihe von Vorgängen, die man Katalyse zu nennen pflegt. Die Säure, welche die Katalyse bedingt, erleidet, wie bekannt, keine Veränderung. Man kann schliesslich den Vorgang so auffassen, dass man nur die aktive

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie **25**, 70.

Masse der Oxysäure in Betracht zieht. Daraus geht hervor, dass wir bei solchen Vorgängen die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung erster Ordnung anwenden können, welche lautet:

$$\frac{dx}{dt} = c\,(a - x). \qquad (8)$$

Hierbei bedeutet a die ursprünglich vorhandene Menge Oxysäure, x die nach der Zeit t gebildete Menge Lakton und c eine Konstante. Die Integration dieser Gleichung ergiebt:

$$l.n\,(a - x) = ct + const.$$

Wenn wir die Konstante so bestimmen, dass für die Zeit $t = 0$, $x = 0$ wird, so bekommen wir die Gleichung:

$$\text{l. n.}\,\frac{a}{a - x} = ct,$$

bei welcher wir der Bequemlichkeit der Rechnung halber die gewöhnlichen Logarithmen statt der natürlichen benutzen. Wir multiplizieren dann nur die Konstante mit dem konstantem Faktor 0·4343, um die neue Konstante zu erhalten. Dadurch erhalten wir dann die Formel:

$$\log \frac{a}{a - x} = ct. \qquad (9)$$

Hier sei noch kurz die Methode meiner Bestimmungen erwähnt. Zu 20 ccm der Oxysäure in $^1/_5$-normaler Lösung wurden 5 ccm der zu untersuchenden Säure zugesetzt und das Ganze bei 25° im Thermostat gehalten. Der Reaktionsverlauf wurde durch Herausnahme von je 2.026 ccm des Gemenges und Titration durch Barytwasser und Phenophtaleïn bestimmt.

Ich werde zuerst die Resultate meiner Versuche mit γ-Oxyvaleriansäure mitteilen, weil sich diese Säure fast vollständig in Lakton umwandelt, was bei γ-Oxybuttersäure nicht der Fall ist. In der That erreicht die Umwandlungsgrenze von Oxyvaleriansäure 93%, wie ich, einerseits ausgehend von Lakton, andrerseits von der Säure selbst, festgestellt habe. Unter diesen Bedingungen zeigen die Werte von c eine genügende Konstanz, um die Anwendung der Formel zu rechtfertigen.

Bei der Oxybuttersäure erreicht die Grenze nur 65% der vorhandenen Menge Säure, auch muss man in diesem Falle die entgegengesetzte Reaktion in Betracht ziehen, was wir später näher besprechen werden.

In den nachstehenden Tabellen sind die Werte von A und x durch die bei der Titration insgesamt verbrauchten Kubikzentimeter Barytwasser ausgedrückt, vermindert um die konstante Menge, die zur Neutra-

lisation der katalysierenden Säure nötig ist. Diese Mengen habe ich sowohl experimentell als durch Rechnung bestimmt. Die beiden Resultate stimmten gut.

I. Einwirkung von Normal-Salzsäure-Lösung.

Tabelle 54 und 55.

Oxyvaleriansäure $\frac{N}{5 \cdot 72}$. Barytwasser $\frac{N}{19 \cdot 43}$. $A = 6 \cdot 80$.

t	$A-x$	$\log \frac{A}{A-x}$	C	t	$A-x$	$\log \frac{A}{A-x}$	C
5	5·92	0·0602	0·0120	5	5·87	0·0693	0·0123
10	5·16	0·1199	0·0120	10	5·18	0·1182	0·0118
15	4·42	0·1871	0·0125	15	4·47	0·1822	0·0120
20	3·88	0·2437	0·0122	20	3·90	0·2414	0·0121
26	3·32	0·3114	0·0120	25	3·42	0·2985	0·0119
31	2·80	0·3853	0·0124	30	2·83	0·3807	0·0126
40	2·22	0·4861	0·0122	40	2·23	0·4707	0·0118
50	1·67	0·6098	0·0121				
		Mittelwert	0·0121			Mittelwert	0·0121

Tabelle 56 und 57.

t	$A-x$	$\log \frac{A}{A-x}$	C	t	$A-x$	$\log \frac{A}{A-x}$	C
5	5·94	0·0597	0·0120	5	5·92	0·0602	0·0120
10	5·12	0·1232	0·0123	10	5·16	0·1199	0·0120
15	4.52	0·1774	0·0118	15	4·51	0·1783	0·0119
20	3·91	0·2403	0·0120	20	3·92	0·2403	0·0120
25	3·40	0·3010	0·0120	25	3·42	0·2985	0·0120
30	2·93	0·3656	0·0122	30	2.92	0·3671	0·0122
40	2·23	0·4848	0·0121	38	2·36	0·4596	0·0121
75	1·12	0·7833	[0·0104]	75	1·11	0·7872	[0·0105]
105	0·64	1·0256	[0·0097]	105	0·65	1·0196	[0.0097]
		Mittelwert	0·0120			Mittelwert	0·0120

Mittel der vier Versuche 0·0120.

Die eingeklammerten Werte sind von den Mittelwerten ausgeschlossen, und nur mitgeteilt, um zu zeigen, wie weit die Formel (9) Anwendung findet.

II. Einwirkung von $^1/_{10}$-normal Salzsäure.

Tabelle 58 und 59.

Oxyvaleriansäure $\frac{N}{5 \cdot 72}$. $Ba(OH)_2$ $\frac{N}{19 \cdot 43}$.

$A = 6 \cdot 80$.				$A = 6 \cdot 91$.			
13	6·53	0·0176	0·0135	14	6·63	0·0180	0·0128
20	6·41	0·0256	0·0128	25	6·42	0·0320	0·0128
40	6·03	0·0522	0·0130	45	6·03	0·0592	0·0131
60	5·66	0·0797	0·0132	75	5·53	0·0978	0·0130
80	5·33	0·1058	0·0132	100	5·07	0·1345	0·0134
100	5·05	0·1292	0·0129	130	4·67	0·1702	0·0130
120	4·72	0·1586	0·0132	170	4·25	0·2112	0·0130
		Mittelwert	0·0131			Mittelwert	0·0130

Mittelwert der beiden Versuche 0·0130.

III. Einwirkung von normaler H_2SO_4.

Tabelle 60 und 61.

Oxyvaleriansäure $\frac{N}{5\cdot72}$. $Ba(OH)_2$ $\frac{N}{19\cdot43}$. $A = 6\cdot80$.

t	$A-x$	$\log \frac{A}{A-x}$	C	t	$A-x$	$\log \frac{A}{A-x}$	C
5	6·22	0·0387	0·0774	5	6·24	0·0377	0·0746
10	5·66	0·0797	0·0794	10	5·77	0·0713	0·0713
15	5·29	0·1090	0·0727	20	4·82	0·1493	0·0746
20	4·84	0·1450	0·0725	30	4·01	0·2294	0·0764
30	3·97	0·2337	0·0779	41	3·26	0·3193	0·0778
40	3·38	0·3036	0·0758	50	2·79	0·3869	0·0773
50	2·80	0·3853	0·0770	60	2·39	0·4541	0·0757
60	2·39	0·4541	0·0757	70	2·09	0·5124	0·0732
		Mittelwert	0·0755			Mittelwert	0·0754

Mittel einer dritten Bestimmung 0·0756

Mittelwert der drei Versuche 0·0755.

IV. Einwirkung von normal Essigsäure-Lösung.

Tabelle 62.

γ-Oxyvaleriansäure $\frac{N}{5\cdot85}$. $Ba(OH)_2 = \frac{N}{50\cdot92}$. $A = 17\cdot62$.

t	x	$\log \frac{A}{A-x}$	C	x	$\log \frac{A}{A-x}$	C
210	16·62	0·0254	0·000121	16·66	0·0243	0·000116
390	15·46	0·0568	140	15·46	0·0568	140
1170	12·14	0·1618	138	12·14	0·1618	138
1860	10·15	0·2396	129	10·18	0·2396	126
2640	—	—	—	8·31	0·3264	123
3300	6·88	0·4084	123	6·96	0·4034	122
4080	5·71	0·4894	120	5·73	0·4878	119
4710	4·99	0·5479	117	5·00	0·5470	116
5550	3·91	0·6538	118	3·91	0·6538	118
		Mittelwert	0·000125			0·000124

Mittel aus beiden Versuchen 0·00125.

V. Einwirkung von $^1/_{10}$-normal Essigsäure-Lösung.

Tabelle 63.

$A = 18\cdot52$.

t	$A-x$		Mittel		
390	17·16	17·19	17·17	0·0330	0·0000846
1170	14·89	14·87	14·88	0·0950	812
1860	13·18	13.26	13·22	0·1465	788
2640	11·66	11·71	11·68	0·2002	758
3300	10·56	10·64	10·60	0·2422	734
4080	9·58	9·62	9·60	0·2854	699
4710	8·86	8·92	8·89	0·3188	677
5550	7·97	8·01	7·99	0·3652	658

Diese zwei letzten Versuche werden wir später genauer besprechen.

Ich habe schon darauf aufmerksam gemacht, dass die Umwandlung von Oxybuttersäure eine unvollständige ist. Daher müssen wir auch die Rückbildung von Lakton zu Oxybuttersäure in Ansatz bringen. Auf diese Weise bekommen wir folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = bk_1(A - x) - bk_2 x, \tag{10}$$

wo A die vorhandene Menge Buttersäure, b die Menge der katalysierenden Säure ist. k_1 und k_2 bedeuten die Geschwindigkeitskonstanten der Lakton-Bildung und der entgegengesetzten Reaktion.

Die Gleichung ergiebt sich aus folgender Überlegung:

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Laktonbildung ist proportional der in jedem Augenblick vorhandenen Menge Oxybuttersäure und Salzsäure, und die Rückbildungsgeschwindigkeit ist proportional der in jedem Augenblick vorhandenen Menge Lakton, und natürlich auch proportional der Menge Salzsäure.

Man könnte glauben, dass es nötig wäre, die katalytische Wirkung der vorhandenen Oxybuttersäure selbst in Betracht zu ziehen, wie wir es thun werden, wenn die Säure sich freiwillig in Lakton verwandelt. Aber in diesem Falle ist durch den starken Dissociationszustand der Salzsäure die Dissociation der weniger dissociierten Oxysäure fast vollständig ausser Betracht zu lassen.

Die Koëffizienten k_1 und k_2 werden durch das Gleichgewicht bestimmt, das wir bekommen, wenn wir $\frac{dx}{dt}$ in der Gleichung (10) gleich null setzen. Dann erhalten wir:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{A - x} \quad \text{oder} \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{A - x}{x}.$$

Aus den Versuchen hat sich ergeben, dass die Werte von x und $A - x$, wenn das Gleichgewicht vorhanden ist, 13·28 und 4·95 sind. Daraus bekommen wir für das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ die Werte 2·68 und für $\frac{k_2}{k_1}$ die Werte 0·373.

Die Integration der Differentialgleichung führt nur zu folgenden zwei Resultaten, indem wir entweder $k_3 = \frac{k_1}{k_2}$ oder $k_4 = \frac{k_2}{k_1}$ setzen:

$$\log \frac{k_3 A}{k_3 A - (1 + k_3) x} = At(k_1 + k_2) \tag{11}$$

oder:

$$\log \frac{A}{A - (1 + k_4) x} = At\,(k_1 + k_2). \tag{12}$$

Die günstigste Formel für die Berechnung der Konstante ist die zweite, weil dort die Werte von x, die immer mit Versuchsfehlern behaftet sind, statt mit 3·68 nur mit 1·37 multipliziert werden.

Wie die nachstehenden Tabellen zeigen, sind die Werte von $k_1 + k_2$ genügend konstant.

I. Einwirkung von normal HCl auf γ-Oxybuttersäure.

Tabelle 64.

Oxybuttersäure $\frac{N}{5{\cdot}66}$. $Ba(OH)_2$ $\frac{N}{50{\cdot}92}$. $A = 18{\cdot}23$.

t	x	$l \cdot \frac{k_3 A}{k_3 A - (1+k_3)x}$	$k_1 + k_2$	x	$l \cdot \frac{k_3 A}{k_3 A + (1+k_3)x}$	$k_1 + k_2$
21	2·39	0·0736	0·0350	2·41	0·0749	0·0355
36	3·70	0·1279	0·0355	3·73	0·1294	0·0358
50	4·98	0·1852	0·0370	4·96	0·1872	0·0374
65	6·07	0·2553	0·0392	6·10	0·2488	0·0382
80	7·14	0·3136	0·0392	7·08	0·3095	0·0386
100	7·98	0·3742	0·0374	8·11	0·3843	0·0384
120	8·88	0·4504	0·0375	8·90	0·4522	0·0377
160	10·28	0·6030	0·0376	10·35	0·6128	0·0382
220	11·56	0·8161	0·0371	11·55	0·8138	0·0370
320	12·57	1·142	0·0357			
47 Stund.	13·30			13·27		
60 „	13·28			13·28.		
		Mittelwert	0·0371			0·0374

Mittel aus beiden Bestimmungen 0·0373.

II. Einwirkung von normal H_2SO_4 auf γ-Oxybuttersäure.

Tabelle 65.

t	x	$l \cdot \frac{k_3 A}{k_3 A + (1+k_3)x}$	C	x	$l \cdot \frac{k_3 A}{k_3 A + (1+k_3)x}$	C
20	1·94	0·0569	0·0284	1·94	0·0569	0·0284
49	3·61	0·1240	0·0253	3·74	0·1297	0·0263
80	5·30	0·2047	0·0256	5·25	0·2022	0·0253
120	7·05	0·3076	0·0256	7·14	0·3136	0·0261
160	8·20	0·3916	0·0244	8·34	0·4054	0.0253
220	9·97	0·5645	0·0255	9·89	0·5540	0·0252
330	11·64	0·8333	0·0252	11·69	0·8449	0·0256
		Mittelwert	0·0257			0·0260

Mittel aus beiden Versuchen 0·0258.

III. Freiwillige Umwandlung von γ-Oxysäure in Laktone.

Das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit der Umwandlung der Oxysäuren in Laktone hat zu sehr interessanten Ergebnissen geführt.

Unter anderem hat es gestattet, die Frage zu entscheiden, ob in den katalytischen Vorgängen die Substanzen, welche die Umwandlungen erleiden, wenn sie selbst katalytisch wirken können, durch Katalyse auf

sich selbst einwirken und so ihre eigene Umwandlung beschleunigen, mit einem Worte, ob man es mit Autokatalyse zu thun hat.

Sämtliche bis jetzt studierte Katalysen waren zu verwickelte Vorgänge, um eine befriedigende Lösung dieses Problems herbeizuführen.

In dem vorliegenden Falle kann man also a priori zwei Erklärungen für den Vorgang geben: Entweder wandelt sich die Oxysäure in Lakton ohne Beschleunigung um, oder die Oxysäure wirkt auf sich selbst katalytisch durch die H-Ionen ein, welche sie enthält, und beschleunigt so selbst ihren Zerfall.

Im ersten Falle findet die Reaktionsgeschwindigkeit ihren Ausdruck in der Formel $\frac{dx}{dt} = C(A - x)$, welche, wie wir gesehen haben, dann Anwendung findet, wenn eine einzige Substanz sich umwandelt.

Im zweiten ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der vorhandenen Menge Säure, betrachtet als indifferenter Körper, das heisst proportional $C(A - x)$ und nach den früheren Überlegungen proportional der aktiven Masse Säure, welche katalytisch einwirkt. Diese letztere Quantität ist in jedem Augenblicke gleich $y(A - x)$, wo y eine gewisse Funktion ist, welche die Menge der H-Ionen angiebt. Diese Funktion werden wir später genauer bestimmen, können sie aber vorläufig als annähernd konstant betrachten.

Durch Anwendung des Koexistenz-Prinzips[1]) bekommen wir als totalen Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = Cy(A - x)^2,$$

welche uns in der That nicht unbekannt ist; wir haben sie vorher benutzt, um die Reaktionsgeschwindigkeiten zweiter Ordnung zu studieren. Ihre Lösung lautet:

$$\frac{x}{A - x} = Cyt. \tag{13}$$

Ich werde zuerst meine Resultate im Betreff der γ-Oxyvaleriansäure mitteilen, weil diese Säure, wie schon früher angedeutet, im Gegensatz zu der Oxybuttersäure sich fast vollkommen umwandelt.

In den nachstehenden Tabellen stelle ich die Werte von C einander gegenüber, wie sie aus der Formel (8) sich berechnen lassen, d. h. in dem Falle, wo keine Autokatalyse stattfindet, und ferner diejenigen konstanten Werte von C, wie sie aus der Formel (13) folgen, wenn eine Autokatalyse angenommen wird.

---

[1]) **Ostwald**, Lehrb. der allgem. Chemie II, 634.

Autokatalyse der γ-Oxyvaleriansäure.

Tabelle 66 und 67.

Oxyvaleriansäure $= \frac{N}{2\cdot7}$. $Ba(OH)_2\ \frac{N}{50\cdot92}$.

A) Gleichung: $\frac{dx}{dt} = C(A-x)$. B) Gleichung: $\frac{dx}{dt} = Cy(a-x)_2$.

$A = 36\cdot94$.

t	x[1]	$\log\frac{A}{A-x}$	AC[2]	$\frac{x}{A-x}$	Cy[2]
240	2·20	0·0277	115.0	0·0633	264
450	3·93	0·0489	109·0	0·1190	264
1170	8·70	0·1166	99·7	0·3077	263
1500	10·68	0·1480	98·7	0·4061	270
1890	12·47	0·1786	94·5	0·5087	269
2840	15·38	0·2335	82·2	0·7119	251
3530	17·66	0·2820	84·7	0·9142	274
4310	18·57	0·3273	75·9	1·067	248
4940	20·86	0·3607	73·0	1·294	262
6170	22·90	0·4195	68·0	1·627	264
7740	24·54	0·4732	58·4	1·972	255

Aus dem Vergleich der beiden Resultate ist es klar, dass die zweite Hypothese die richtige und aufrecht zu halten ist.

Die elektrolytische Dissociationstheorie gestattet uns nun auch, die Gestalt der Funktion y sehr einfach zu bestimmen.

Indem wir durch y die Menge Säure, die in ihre Ionen gespalten ist, bezeichnen und durch $1-y$ den nicht dissociierten Teil, so bekommen wir, da $(a-x)$ die Konzentration der Säure in jedem Augenblicke darstellt, folgende Gleichung:

$$y^2(a-x) = k(1-y).$$

Dabei bezeichnet k die Dissociationskonstante der Säure.

Diese Gleichung drückt aus, dass in der Lösung Gleichgewicht herrscht zwischen dem dissociierten und dem nicht dissociierten Teile der Säure.

Der Wert von y, der sich aus dieser Gleichung ergiebt, ist:

$$y = \frac{1}{2(a-x)}\left(\sqrt{4k(a-x)+k^2} - k\right).$$

Diesen Wert von y substituieren wir in die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = cy(a-x)^2,$$

---

[1]) Die Werte von x sind die Mittelwerte aus zwei Bestimmungen.

[2]) Um unnötige Nullen zu vermeiden, ist der Wert mit 10^7 multipliziert.

die wir früher bestimmt haben. Sie nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{2}(a-x)\left(\sqrt{4k(a-x)+k^2} - k\right).$$

Um das Integral

$$\int \frac{dx}{(a-x)(\sqrt{4k(a-x)+k^2}-k} \qquad \text{(I.)}$$

zu finden, setzen wir

$$4k(a-x)+k^2 = z^2;$$

daraus folgt

$$x = -\frac{z^2-k^2-4ka}{4k} \text{ und } dx = -\frac{zdz}{2k}.$$

Nach Substitution dieser Werte in das Integral I und Vereinfachung erhalten wir schliesslich folgendes Integral II:

$$-2\int \frac{zdz}{(z+k)(z-k)^2}, \qquad \text{(II.)}$$

das wir integrieren können, indem wir den Bruch $\frac{z}{(z-k)^2(z+k)}$ in einfache Brüche zerlegen. Dadurch bekommen wir für Integral II folgende drei einfache Integrale:

$$-\int \frac{dz}{(z-k)^2} - \frac{1}{2k}\int \frac{dz}{z-k} + \frac{1}{2k}\int \frac{dz}{z+k},$$

deren Ausführung keine Schwierigkeit mehr darbietet. Die Substitution der Werte von z giebt uns folgendes Resultat:

$$\text{Konstante} + \frac{c}{2} = \frac{1}{\sqrt{4k(a-x)+k^2}-k} + \frac{1}{2k}\text{ l. n. }\frac{\sqrt{4k(a-x)+k^2}+k}{\sqrt{4k(a-x)+k^2}-k}.$$

Wenn wir die Integrationskonstante so bestimmen, dass für $t = 0$ x auch gleich null ist, und wenn wir statt der natürlichen Logarithmen die gewöhnlichen gebrauchen und schliesslich die Glieder k^2 vernachlässigen, welche, wie wir später sehen werden, sehr klein sind, so bekommen wir als definitiven Wert der Differentialgleichung

$$\frac{c}{2}t = \frac{1}{\sqrt{4k(a-x)}-k} + \frac{2.3026}{2k}\log\frac{\sqrt{4k(a-x)}+k}{\sqrt{4k(a-x)}-k} - \frac{1}{\sqrt{4ka}-k} - \frac{2.3026}{2k}\log\frac{\sqrt{4ka}+k}{\sqrt{4ka}-k}. \qquad (15)$$

Vermittelst dieser Formel habe ich die Reaktionsgeschwindigkeit der γ-Oxyvaleriansäure bei zwei verschiedenen Konzentrationen berechnet; die Konstante war sehr befriedigend. Einzelne ohne Auswahl meinen zahlreichen Versuchen entnommene Resultate lasse ich weiter unten folgen.

Zuerst versuchte ich meine Resultate mit der Formel $\frac{dx}{dt} = c(a-x)$ zu berechnen. Diese Formel lieferte mir nur Resultate, wie sie in Tabelle 66 mitgeteilt sind. Ich konnte die mangelnde Konstanz von c einer unvollkommenen Reaktion nicht zuschreiben, denn wir haben gesehen, dass die Reaktion fast vollkommen ist. Es blieb nur übrig, die Ursache dieser Unregelmässigkeit in dem entstandenen Lakton zu suchen, wofür jedoch kaum ein Anhaltspunkt vorhanden war. Späterhin hat Prof. Ostwald mich auf die Möglichkeit einer Autokatalyse aufmerksam gemacht.

Die Werte von k, die ich hier benutzte, sind durch die elektrische Leitfähigkeit nach der Methode von Kohlrausch bestimmt worden. Ich gebe hier auch ausser den Werten für die Oxyvaleriansäure die für die Oxybuttersäure erhaltenen Resultate.

Tabelle 68.

A. γ-Oxybuttersäure $CH_2OH-(CH_2)_2-COOH$.

v	μ_v	100 m	100 k
79·76	13·77	3·87	0·00193
159·52	19·13	5·34	0·00189
319·04	27·30	7·63	0·00197

Wert von $k = 0·0000193$.

$\mu_\infty = 358$.

Tabelle 69.

B. γ-Oxyvaleriansäure $CH_3-CHOH-(CH_2)_2-COOH$.

v	μ_v	100 m	100 k
36·35	9·69	2·71	0·00207
72·7	13·54	3·78	0·00205
145·4	18·90	5·28	0·00202
290·8	26·22	7·32	0·00200
581·6	36·64	10·26	0·00202
1163·2	50·36	14·07	0·00198

Wert von $k = 0·0000202$.

$\mu_\infty = 358$.

Die beiden Säuren sind fast gleich stark.

Tabelle 70 und 71.

A. Oxyvaleriansäure $\frac{N}{2\cdot 76}$. $Ba(OH)_2$ $\frac{N}{50\cdot 92}$. $A = 37\cdot 35$.

t	$A-x$		Mittelwert	$\frac{Ct}{2}$	$\frac{C}{2}$
490	30·96	31·06	31·03	3·52	0·00718
1160	24·70	24·71	24·71	8·72	751
1520	22·13	22·19	22·16	10·81	700
1938	19·60	19·57	19·58	13·81	712
2560	16·72	16·52	16·67	17·98	702
3360	13·85	13·77	13·81	23·36	695
4110	11·87	11·80	11·83	28·15	685
4700	10·76	10·80	10·78	33·22	707
5520	9·36	9·43	9·39	38·41	0·00698

Mittelwert 0·00707.

Tabelle 72 und 73.

B. Oxyvaleriansäure $\frac{N}{5\cdot 57}$. $Ba(OH)_2$ $\frac{N}{50\cdot 92}$. $A = 18\cdot 53$.

t	$A-x$		Mittelwert	$\frac{Ct}{2}$	$\frac{C}{2}$
390	17·30	17·29	17·29	1·79	0·00459
1170	15·00	15·08	15·04	5·65	482
1860	13·51	13·46	13·48	8·98	482
2640	12·03	12·00	12·01	12·44	460
3300	11·08	11·00	11·04	15·20	460
4080	9·90	10·00	9·95	18·71	458
4710	9·23	9·22	9·22	21·47	456
5550	8·43	8·49	8·46	24·64	440
6900	7·31	—	7·31	30·53	442

Mittelwert 0·00459.

Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, dass, wenn die Konzentration der Säure von 1 auf 0·5 fällt, die Reaktionsgeschwindigkeit nicht auch auf 0·5, sondern nur auf 0·645 herabgemindert wird. Dieses Resultat erklärt sich einfach durch die Zunahme der Dissociation der Säure.

Die elektrolytische Dissociationstheorie gestattet uns diejenige Formel zu finden, welche die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Falle darstellt, dass die katalytisch einwirkende Säure gleich stark dissociiert ist, wie die Oxyvaleriansäure selbst. Dies ist ungefähr der Fall, wenn wir die Essigsäure nehmen, deren Dissociationskonstante 0.0018 [1]) ist.

Wie aus Tabelle 63 hervorgeht, genügt in diesem Falle die einfache Formel $\frac{dx}{dt} = C(A-x)$ nicht mehr; es werden die Werte von C fortdauernd kleiner.

[1]) Diese Zeitschr. 3, 174.

Das Massenwirkungsgesetz giebt uns für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = cy\,(a - x)\,(a + b - x). \tag{16}$$

Dabei stellen wiederum a und b die ursprünglich vorhandene Menge Oxysäure und Essigsäure, x die umgewandelte Menge Oxysäure, y den Dissociationsgrad vor. Durch ähnliche Überlegungen wie im vorhergehenden Falle, wo die Säure allein ist, bekommen wir für die Funktion y folgende Gestalt:

$$y^2 (a + b - x) = k\,(1 - y).$$

Es ergiebt sich daraus

$$y = \frac{1}{2\,(a + b - x)} \left[\sqrt{4k\,(a + b - x) + k^2} - k\right].$$

Diesen Wert von y substituieren wir in Gleichung (16), dadurch erhalten wir nach Vereinfachung folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{2}\,(a - x)\left[\sqrt{4k\,(a + b - x) + k^2} - k\right].$$

Um das Integral

$$\int \frac{dx}{(a - x)\left[\sqrt{4k\,(a + b - x) + k^2} - k\right]} \tag{I.}$$

auszuführen, setzen wir

$$4k\,(a + b - x) + k^2 = z^2,$$

daraus folgt, dass

$$x = -\,\frac{z^2 - k^2 + 4k\,(a + b)}{4k} \text{ und } dx = -\,\frac{z\,dz}{2k}.$$

Die Substitution dieser Werte giebt uns Integral II

$$-2 \int \frac{z\,dz}{(z - k)\left[z^2 - (k^2 + 4bk)\right]}.$$

Durch Zerlegung in einfache Brüche, indem wir vorher $h^2 = k^2 + 4kb$ setzen, bekommen wir folgende einfache Integrale:

$$\int \frac{dz}{(h + k)(z + h)} + \frac{1}{2b} \int \frac{dz}{z - k} - \frac{1}{h - k} \int \frac{dz}{z - h}.$$

Durch Substitution der Werte von z und h in die ausgeführten Integrale erhalten wir nachstehende Gleichung:

$$\frac{c}{2}t = \frac{1}{\sqrt{4bk}-k}\log\frac{\sqrt{4k(a+b)}-\sqrt{4bk}}{\sqrt{4k(a+b-x)}-\sqrt{4bk}} - \frac{1}{\sqrt{4bk}+k}$$

$$\log\frac{\sqrt{4k(a+b)}+\sqrt{4bk}}{\sqrt{4k(a+b-x)}+\sqrt{4bk}} - \frac{1}{2b}\log\frac{\sqrt{4k(a+b)}-k}{\sqrt{4k(a+b-x)}-k}, \quad (17)$$

nachdem wir vorher die Glieder in k^2 vernachlässigt und die Integrationskonstante so bestimmt haben, dass t und x gleichzeitig den Wert Null annehmen.

I. Einwirkung von normaler Essigsäure auf Oxyvaleriansäure.

Tabelle 74 und 75.

$A = 17{\cdot}62$. $B = 21{\cdot}24$. $K = 0{\cdot}0000207$. $Ba(OH)_2 = \frac{N}{50{\cdot}92}$.

t	$A+B-x$		Mittel	$\frac{Ct}{2}$	$\frac{C}{2}$
210	37·86	37·90	37·88	0·501	0·00239
390	36·60	36·70	36·65	1·124	288
1170	33·38	33·38	33·38	3·064	261
1860	31·39	31·42	31·40	4·567	235
2640	—	29·55	29·55	6·343	240
3300	28·12	28·20	28·16	7·991	242
4080	26·95	26·97	26·96	9·74	238
4710	26·23	26·24	26·23	11·05	235
5550	25·15	25·15	25·15	13·38	0·00241

Mittelwert 0·00246.

II. Einwirkung von $\frac{1}{10}$-normal Essigsäure.

Tabelle 76 und 77.

$A = 18{\cdot}52$. $B = 2{\cdot}04$.

390	19·20	19·23	19·21	0·820	0·00210
1170	16·93	16·91	16·92	2·427	207
1860	15.22	15·30	15·26	3·841	206
2640	13·70	13·75	13·72	5·396	204
3300	12·60	12·68	12·64	6·690	203
4080	11·62	11·66	11·64	8·041	198
4710	10·90	10·96	10·93	9·155	195
5550	10·01	10·05	10·03	10·722	193

Mittelwert 0·00202.

Die elektrolytische Dissociationstheorie giebt uns einen zweiten glänzenden Beweis zu gunsten der Hypothese einer Autokatalyse.

Sie lehrt uns, dass, wenn zu einer in ihre Ionen dissociierten Säure eine gewisse Menge Salz zugesetzt wird, welches ein gemeinschaftliches Ion mit der Säure hat, der Dissociationszustand der Säure selbst erniedrigt wird.

In der That, wenn wir durch h die Zahl der H-Ionen und durch a die Zahl der negativen Ionen bezeichnen, so folgt aus dem Satz, den wir

gebraucht haben, um die Funktion y zu bestimmen, dass Gleichgewicht vorhanden sein wird, wenn Produkt ah einen gewissen Wert z. B. c besitzt. Wir haben dann $ah = c$. Wenn wir nun bewirken, dass durch den Zusatz eines Salzes, welches dasselbe Ion a enthält, die Menge des letztern vermehrt wird, so muss die Gleichung $ah = c$ bestehen und offenbar die Grösse h kleiner werden, d. h. die Dissociation der Säure geht zurück.

Diese Erniedrigung ist leicht zu berechnen, indem wir von der Theorie der isohydrischen Lösungen von Arrhenius[1]) Anwendung machen.

Ich erwähne, dass diese Resultate denjenigen ähnlich sind, welche man bei der Dissociation von Gasen oder Dämpfen beobachtet hat. Wenn z. B. ein Raum mit $NH_4\,Cl$ Dampf erfüllt ist, und eins der Dissociationsprodukte, sei es NH_3 oder HCl, zugesetzt wird, so bildet sich bekanntlich wieder $NH_4\,Cl$. Dass der gleiche Einfluss bei Lösungen zu Tage tritt, haben die Arbeiten von Nernst[2]) und Noyes[3]) klar gemacht.

Wenn wir nun den Einfluss des Zusatzes eines Salzes auf die Oxysäuren nach den zwei vorher aufgestellten Hypothesen betrachten, so können wir wohl in dem ersten Falle, wo die freiwillige Umwandlung der Säure nicht durch den katalysierenden Einfluss der H-Ionen bedingt wird, annehmen, dass der Zusatz von dem Salz und die dadurch bewirkte Erniedrigung des Dissociationszustandes der Säure kaum einen merklichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben kann. In dem zweiten Fall, wo gerade die H-Ionen die Umwandlung bewirken, muss der Zusatz des Salzes in demselben Masse die Reaktionsgeschwindigkeit vermindern, wie er den Dissociationszustand herabdrückt. Weil der dissociierte Anteil der Säure sehr klein ist (er beträgt bei einer Verdünnung von 35 Liter nur 2·7 %, wie dies aus der Bestimmung S. 120 No. 69 hervorgeht, bei 5 Liter, wo meine Versuche angestellt wurden, wird er höchstens 1% betragen), so folgt daraus, dass durch den Zusatz von Salz die Umwandlung in Laktone fast aufhören muss. Die nachstehenden Versuche haben dies auf eine entscheidende Weise bestätigt.

Zu 20 ccm $^1/_5$-normaler Säure habe ich 5 ccm verschieden starker Lösung von oxyvaleriansaurem Baryum zugesetzt und, um die fast vollständige Indifferenz eines Salzes, welches kein gemeinschaftliches Ion mit der Säure hat, zu zeigen, habe ich noch einen andern Versuch angestellt,

---

[1]) Diese Zeitschr. 2, 289. [2]) 4, 372. [3]) 6, 241.

indem ich 5 ccm $^1/_5$-normaler KCl-Lösung zusetzte. Die umgewandelten Mengen sind freilich ein wenig kleiner — statt, wie nach den Versuchen Ostwalds und Spohrs zu erwarten war, grösser — aber, wie ich später merkte, enthielt die Säure ein wenig unzersetztes Silbersalz. Die Tabelle enthält die umgewandelte Menge Säure, ausgedrückt in Prozenten.

Tabelle 78—81.

I. Säure ohne Zusatz $Ba(OH)_2 \frac{N}{50 \cdot 92}$. $A = 19 \cdot 0$			II. Säure $+ \frac{N}{5} KCl$. $A = 20 \cdot 91$			III. Säure $+ \frac{N}{50}$ Baryumsalz. $A = 19 \cdot 0$			IV. Säure $+ \frac{N}{5}$ Baryumsalz. $A = 19 \cdot 0$		
t	x	%	t	x	%	t	x	%	t	x	%
30′	0·39	2·02	2 Stdn.	0·65	3·1	30′	0·28	1·47	24 Stdn.	0·64	3·37
3 Stdn.	0·83	4·04	16	1·85	8·85	24 Stdn.	2·44	12·84	48	1·16	6·11
7	1·64	8·63	40	4·19	20·00	48	4·06	21·36	72	1·68	8·84
21	2·53	16·80	71	6·40	30·61	72	5·39	28·36	96	2·13	11·32
32	4·80	25·25	111	8·63	41·28	96	6·50	34·21	152	3·00	15·79
45	6·01	31·63	147	9·98	47·73	122½	7·53	39·63	250	4·13	21·74
59	6·95	37·43	153	11·28	53·93	152	8·39	44·16	349	5·47	28·78
89	8·10	42·63	199	12·46	59·60	175	8·99	47·32	32 Tagen	8·90	47·00
93	8·60	45·26				245	10·29	55·40			
103	9·17	48·26				298	10·92	57·46			
121	9·60	50·53				350	11·68	61·48			
						377	12·04	63·36			

Ostwald[1]) hat bewiesen, dass man aus der Formel der Reaktionsgeschwindigkeit die Zeit der praktisch vollständigen Umwandelung einer Reaktion erhalten kann, wenn die Zeit der halben Zersetzung mit 10 multipliziert wird.

Wenn wir diese Rechnung hier annähernd ausführen, so finden wir, dass die Säure allein vollständig in Lakton in 50 Tagen umgewandelt sein wird, und unter Zusatz von $^1/_5$-n. KCl Lösung nach 60 Tagen. Dagegen unter Zusatz von $^1/_{50}$-normalem oxyvaleriansaurem Baryum-Salz erst nach 90 Tagen und schliesslich mit $^1/_5$-normalem Baryum-Salz nicht nach einem Jahre.

Daraus folgt das praktische Ergebnis, dass es möglich ist, die Oxysäuren aufzubewahren, indem man ihre wässerige Lösung mit einem ihrer Salze mischt.

Ich habe die freiwillige Umwandlung der γ-Oxyvaleriansäure bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Diese Resultate teile ich mit, obgleich es mir nicht gelungen ist, sie durch die Formel von van't Hoff[2])

$$\frac{d.\log k}{d.T} = \frac{A}{T^2} + B$$

zu kontrollieren.

[1]) Journ. für prakt. Chemie 28, 449. [2]) Études de Dynamique chimique 115.

I. Autokatalyse der γ-Oxyvaleriansäure.

Tabelle 82 und 83.

A. Temperatur 0°. $A = 17{\cdot}60$.

t Stunden	$A-x$		Mittel	$\frac{c}{2}t$	$\frac{c}{2}$
48	16·60	16·42	16·51	1·71	0·0356
95	15·60	15·59	15·60	3·26	0·0343
144	14·73	14·70	14·71	4·94	0·0343
197	13·91	13·83	13·87	6·65	0·0345
245	13·12	13·22	13·17	8·17	0·0334
311	12·30	12·25	12·27	10·46	0·0336
390	11·26	11·30	11·28	13·62	0·0349
481	10·40	10·25	10·32	16·17	0·0336

Mittelwert 0·0341.

Tabelle 84 und 85.

B. Temperatur 13°.

Stunden					
24	15·50	15·50	15·50	3·46	0·144
48	13·51	13·82	13·66	7·06	0·147
95	10·94	11·22	11·08	13·74	0·144
144	9·10	9·28	9·19	20·25	0·140
190	7·50	7·70	7·63	27·26	0·143

Mittelwert 0·143.

Tabelle 86 und 87.

C. Temperatur 55°.

Minuten					
85	15·25	—	11·25	3·93	0·0462
300	10·94	11·02	10·98	14·06	0·0466
450	9·10	9·10	9·10	20·64	0·0458
600	7·60	7·49	7·54	27·86	0·0464

Mittelwert 0·0462.

Tabelle 88 und 89.

D. Temperatur 70°.

Minuten					
15	16·21	15·92	16·06	2·34	0·156
30	15·00	15·00	15·00	4·59	0·153
45	13·60	13·80	13·70	7·03	0·156
60	12·80	12·62	12·71	9·33	0·155
90	11·28	11·20	11·24	13·26	0·147

Mittelwert 0·153.

Tabelle 90 und 91.

E. Temperatur 85°.

Minuten					
10	15·65	15·65	15·65	3·22	0·322
20	13·72	13·71	13·71	7·02	0·351
30	12·00	12·02	12·01	11·14	0·371
40	10·70	10·80	10·75	14·75	0·368
50	9·60	9·73	9·66	18·46	0.369
60	8·80	8·92	8·86	21·63	0·360
70	8·03	8·03	8·03	25·33	0·362
90	7·00	7·00	7·00	30·92	0·344
100	6·20	—	6·20	36·15	0·329

Mittelwert 0·355.

Schliesslich können wir noch bestimmen, dass der Teil der Säure, welcher die Umwandlung erleidet, nicht in die Ionen gespalten ist. Der Zusatz von starken Säuren wie HCl und H_2SO_4 erniedrigt den Dissociationszustand der γ-Oxysäure. Wenn es nun der dissociierte Anteil der Säure wäre, der sich umwandelte, so könnte die Reaktionsgeschwindigkeit unter diesen Umständen nicht um so viel gesteigert werden. Wir sind also zu dem Schlusse berechtigt, dass der Teil der Säure, der sich umwandelt, der nicht dissociierte ist.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit der Autokatalyse der Oxybuttersäure zu berechnen, müssen wir, weil der Vorgang unvollständig ist, die Rückbildung zum Lakton in der Gleichung in Betracht ziehen.

Das Gesetz der Massenwirkung giebt uns dann folgende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = c_1\, y\,(a-x)^2 - c_2\, yx\,(a-x), \tag{18}$$

wobei a die vorhandene Menge Oxybuttersäure, x die gebildete Menge Lakton ist. c_1 ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Laktonbildung und c_2 die der entgegengesetzten Reaktion. y stellt die Funktion dar, welche die Menge dissociierter Säure giebt. Ich mache darauf aufmerksam, dass in dieser Gleichung die Beschleunigung, die durch die katalytisch wirkende Säuremenge hervorgerufen wird, bei beiden Reaktionen die gleiche ist, obwohl es sich im ersten Falle um eine Abspaltung, im zweiten um eine Addition von Wasser handelt.

Funktion y haben wir bereits bestimmt und sie

$$y = \frac{1}{2\,(a-x)}\left[\sqrt{4\,k\,(a-x)+k^2} - k\right]$$

gefunden.

Durch Substitution ihres Wertes in Gleichung (18) erhalten wir folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2}\left[\sqrt{4\,k\,(a-x)+k^2} - k\right]\left[c_1\,(a-x) - c_2\,x\right]. \tag{19}$$

Wenn wir $\sqrt{4\,k\,(a-x)+k^2} = z$ setzen und die daraus entstandenen Werte von

$$dx = -\frac{z\,dz}{2\,k} \text{ und } x = -\frac{z^2 - k^2 - 4\,k\,a}{4\,k}$$

substituieren, und das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten, das heisst $\frac{c_1}{c_2} = c_3$ einführen, so bekommen wir folgendes Integral:

$$-2\int \frac{z\,dz}{(z-k)\left[z^2 - \left(k^2 + \frac{4\,k\,a}{1+c_3}\right)\right]} = \frac{c_1 + c_2\,t}{2}.$$

In diesem Integral dürfen wir

$$k^2 + \frac{4ka}{1+k_3} = h_2 \text{ setzen, weil } k^2 + \frac{4ka}{1+c_3} > 0$$

ist. Dadurch bekommen wir schliesslich folgendes Integral:

$$-2\int \frac{z\,dz}{(z-k)(z^2-h^2)},$$

welches wir schon früher durch Zerlegen in Brüche gelöst haben.

Die Substitution der Werte von h und z giebt uns die definitive Gleichung, worin wir noch die Glieder k^2 wegen ihrer geringen Werte vernachlässigen können.

$$t\,\frac{c_1+c_2}{2} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4ka}{c_3+1}}-k}\log\frac{\sqrt{4ka}-\sqrt{\frac{4ka}{1+c_3}}}{\sqrt{4k(a-x)}-\sqrt{\frac{4ka}{1+c_3}}} \qquad (20)$$

$$-\frac{1}{\sqrt{\frac{4ka}{1+c_3}}+k}\log\frac{\sqrt{4ka}+\sqrt{\frac{4ka}{c_3+1}}}{\sqrt{4k(a-x)}+\sqrt{\frac{4ka}{c_3+1}}} - \frac{c_3+1}{2a}\log\frac{\sqrt{4ka}-k}{\sqrt{4k(a-x)}-k}.$$

Den Wert von $\frac{c_1}{c_2} = c_3$ haben wir früher bestimmt und gleich 2·683 gefunden.

Autokatalyse der γ-Oxybuttersäure.

Tabelle 92 und 93.

A. Titer der Säure $\frac{N}{5\cdot82}$. $Ba(OH)_2 = \frac{N}{50\cdot92}$. $A = 17\cdot71$.

t Stunden	$A-x$		Mittel	$\frac{c_1+c_2}{2}$	$\frac{c_1+c_2}{2}$
25	16·38	16·42	16·40	1·220	0·0488
66	14·45	14·45	14·45	3·446	0·0522
120	12·70	12·51	12·60	6·280	0·0523
148·5	11·91	11·70	11·80	7·80	0·0525
172	11·44	11·20	11·32	8·80	0·0512
219	10·43	10·13	10·28	11·38	0·0522
				Mittelwert	0·0515.

Tabelle 94 und 95.

B. Titer der Säure $\frac{N}{2\cdot95}$.

24	32·59	33·01	32·78	0·670	0·0279
48	30·43	30·23	30·33	1·267	0·0264
72	27·67	28·07	27·87	2·077	0·0288
123	24·20	24·21	24·21	3·506	0·0285
151·5	22·70	22·60	22·65	4·21	0·0277
174·5	21·71	21·71	21·71	4·71	0·0276
192	—	20·00	20·00	5·61	0·0292
				Mittelwert	0·0280.

Ich habe noch versucht, die Autokatalyse von mehreren Laktonsäuren zu studieren, wobei man den Einfluss sowohl von den Säuren als auch von den Neutralsalzen dieser Laktonsäuren auf die Säuren selbst kennen lernen könnte, was gewiss zu interessanten Ergebnissen geführt hätte. Leider aber war der Vorgang experimentell unzugänglich, weil, wenn die Säuren aus ihrem Salz frei werden, sie sich sofort in das entsprechende Lakton umwandeln.

Die Ergebnisse meiner Arbeit lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen:

Die Umwandlung der Laktone in γ-Oxysalze durch die Einwirkung von Basen geht proportional der Intensität des basischen Charakters der letzteren vor sich.

Das Valerolakton, Lakton einer sekundären Oxysäure, ist beständiger als das Butyrolakton, das Lakton einer primären Oxysäure. Umgekehrt wandelt sich die Oxyvaleriansäure leichter um wie die Oxybuttersäure.

Die katalytische Einwirkung der Säuren auf die Oxysäuren geschieht proportional ihren Affinitätskoëffizienten.

Die freiwillige Umwandlung der γ-Oxysäuren in Lakton wird katalytisch durch das H-Ion, das sie enthalten, beschleunigt; dabei erleidet der nicht dissociierte Teil der Säure die Umwandlung.

Die Anregung zu dieser Arbeit ist von Herrn Prof. Ostwald ausgegangen, in dessen Laboratorium ich auch die meisten Versuche gemacht habe. Es ist mir daher ein tiefgefühltes Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die bereitwillige Unterstützung, die er mir sowohl bei der theoretischen als auch bei der praktischen Ausführung derselben hat zuteil werden lassen.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Autokatalyse.

Von

Uno Collan.

In einer kurzen Note (Ber. über d. Verhandl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. 1890, 189) spricht Herr Prof. Ostwald die Meinung aus, es müsse in jedem Falle, wo eine Säure irgend einer langsam verlaufenden Reaktion unterliege, dieselbe eine Beschleunigung der eigenen Umsetzung bewirken, ganz so wie überhaupt Säuren nach Mass ihrer Stärke, oder mit anderen Worten nach ihrem elektrolytischen Dissociationszustande, auf Reaktionen „katalytisch" einwirken. Diese Voraussetzung einer „Autokatalyse" wurde an Versuchen, die in seinem Laboratorium von Herrn Dr. Henry über den Übergang der γ-Oxyvaleriansäure in das entsprechende Valerolakton angestellt worden sind, geprüft, und sollen die Versuche, deren Ergebnisse aber bisher noch nicht publiziert wurden, alle aus der gemachten Voraussetzung gezogenen Schlussfolgerungen vollkommen bestätigt haben[1]). Unter anderem ist von Herrn Ostwald gefolgert worden, dass in dem vorliegenden Falle, obgleich eine unzweifelhaft unimolekulare Reaktion vorliegt, für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Umsetzung doch die für Reaktionen zweiter Ordnung gültige Reaktionsgleichung Anwendung finden soll.

Gelegentlich einer Untersuchung über die relative Geschwindigkeit des Überganges (bei 100°) verschiedener γ-Oxysäuren in Laktone[2]) ist von Herrn Prof. Hjelt gefunden worden, dass, während die Berechnung der Reaktionskonstante nach der Ostwaldschen Gleichung für alle übrigen der von ihm damals untersuchten Säuren einigermassen konstante Werte erhalten liess, sich bei der in Phtalid übergehenden o-Oxymethylbenzoësäure $C_6H_4\begin{matrix}[1]\,CH_2OH\\ [2]\,COOH\end{matrix}$[3]) dagegen ein mit fortlaufender Umsetzung immer wachsender Wert der „Konstante" ergab. Da diese Ausnahme kaum auf eine wesentliche Verschiedenheit der bei dieser

---

[1]) Vergl. die vorige Abhandlung, deren Abdruck aus äusseren Gründen sich bis jetzt verzögert hatte. *W. O.*

[2]) B. B. **24**, 1236. 1891.

[3]) Hessert, B. B. **10**, 1446. 1877.

Säure stattfindenden Reaktion beruhen konnte, schien es mir angemessen, einige Versuche mit dieser Säure anzustellen, um so mehr als ich beim genaueren Durchlesen des Aufsatzes von Herrn Ostwald auf den Gedanken gekommen war, dass die Ursache der Abweichung in der bei der Berechnung benutzten Formel zu suchen sei.

Eine kurze Überlegung hatte mich nämlich zu der Überzeugung gebracht, dass mit den von Prof. Ostwald aufgestellten Prämissen die von ihm gewählte Reaktionsgleichung nicht für die betreffenden Reaktionen allgemein gültig sein könne, und möchte ich hier die Gründe vorbringen, welche zu einer Modifikation derselben nötigen. Zugleich will ich noch einige experimentelle Belege für die Richtigkeit dieser Betrachtungen mitteilen.

Es mag von vornherein bemerkt werden, dass hierdurch die Berechtigung der Voraussetzungen von Herrn Ostwald sich nur noch besser hat beweisen lassen können.

Nimmt man mit Herrn Ostwald an, dass im vorliegenden Falle nur der nicht dissociierte Anteil der Säure eine Wasserabspaltung erleidet, während der dissociierte Anteil einen bloss beschleunigenden Einfluss auf die Reaktion ausübt, muss die Reaktionsgeschwindigkeit allgemein durch die Gleichung:

$$[1] \qquad -\frac{dC}{dt} = \delta C \cdot (1-\delta)\, C \cdot K$$

ausgedrückt werden, wo C die Konzentration, K die Reaktionskonstante und δ die in Bruchteilen von der ganzen im betreffenden Momente vorhandenen Säuremenge ausgedrückte Menge dissociierter Säure bedeuten. Es wird aber δ gewöhnlich während des Verlaufs der Umsetzung nicht einen konstanten Wert beibehalten, sondern mit abnehmender Säuremenge allmählich wachsen, und nur unter besonderen Umständen, z. B. bei Gegenwart genügender Mengen Neutralsalze oder stärkerer Säuren, auch umgekehrt bei höherer Temperatur, und in ähnlichen Fällen praktisch genommen durch das untersuchte Intervall gleich bleiben. Nur in diesen Fällen geht also die Gleichung in die einfachere

$$-\frac{dC}{dt} = C^2 K$$

über.

Um nun die Formel [1] für Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit brauchbar machen zu können, muss darin die Dissociation oder δ als Funktion von der Konzentration C eingeführt werden. Dies lässt sich aber leicht mit Zuhilfenahme der von Herrn Ostwald[1]) ange-

[1]) Diese Zeitschr. 2, 36. 1888 und 3, 171. 1889.

gebenen Formel, welche das Verdünnungsgesetz für die elektrolytische Dissociation binärer Elektrolyte angiebt, machen. Man hat nämlich

$$\frac{1-\delta}{\delta^2} v = \frac{1-\delta}{\delta^2 C} = 2\gamma = A$$

(wo A eine Konstante). Diese Gleichung nach δ aufgelöst, giebt für δ den folgenden Wert:

$$\delta = -\frac{1}{2AC} + \sqrt{\frac{1}{4A^2C^2} + \frac{1}{2AC}} \text{ [1]}$$

oder

$$\delta = \frac{2}{1+\sqrt{1+4AC}}, \text{ woraus}$$

$$\delta(1-\delta) = \frac{2(\sqrt{1+4AC}-1)}{(\sqrt{1+4AC}+1)^2} \text{ erhalten wird.}$$

Durch Einsetzen dieses Wertes für $\delta(1-\delta)$ in die Gleichung [1] geht dieselbe über in

$$-\frac{(\sqrt{1+4AC}+1)^2 \cdot dC}{2C^2(\sqrt{1+4AC}-1)} = Kdt.$$

Setzt man weiter $\sqrt{1+4AC} = z$, woraus sich $C = \frac{z^2-1}{4A}$ ergiebt, und substituiert, wird folgende Gleichung erhalten:

$$-\frac{4Az}{(z-1)^3} dz = Kdt.$$

Die Integration giebt hieraus:

$$-4A\int\frac{zdz}{(z-1)^3} = 2A\frac{2z-1}{(z-1)^2} = Kt + \text{Konst.}$$

Die Gleichung, aus der die Reaktionskonstante zu berechnen ist, wird also:

$$[2] \qquad \frac{2A}{t}\left\{\frac{2z-1}{(z-1)^2} - \text{Konst.}\right\} = K,$$

wo z von seinem Werte: $z = \sqrt{1+4AC}$ zu ersetzen ist. Die Integrationskonstante wird ebenfalls ein Ausdruck von der Form $\frac{2z-1}{(z-1)^2}$, wo für C dessen Wert zum Beginne der Messung eingesetzt worden ist.

Was die Konstante $A (= 2\gamma)$ betrifft, drückt dieselbe[2]) den doppelten Wert der Verdünnung aus, bei der die Säure eben zur Hälfte

[1]) Da δ seiner Natur nach eine positive Grösse ist, kann das Vorzeichen der Wurzel nicht negativ sein.

[2]) Siehe Ostwald, diese Zeitschr. 3, 171. 1889.

dissociiert ist. Da dieselbe sich wohl gewöhnlich nicht direkt experimentell bestimmen lässt, ist man darauf hingewiesen, ihren Wert aus der Messung des elektrischen Leitvermögens unter Anwendung der oben angeführten Beziehung:

$$\frac{1-\delta}{\delta^2} v = \frac{1-\delta_1}{\delta_1{}^2} v_1 \; (= A)$$

festzustellen.

Um die hier vorgeschlagene Formel an der Oxymethylbenzoësäure prüfen zu können, war es zuerst nötig, eine Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der Säure auszuführen. Von Kahlbaum in Berlin bezogenes Phtalid wurde bei Siedehitze in einem kleinen Überschuss von Kalilauge gelöst, und aus der Lösung durch Salzsäure die Oxymethylbenzoësäure ausgefällt. Nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Wasser und Auspressen wurde die Säure unter häufigem Umschütteln in Wasser bei Zimmertemperatur gelöst. Da dieselbe ziemlich schwer löslich ist (man erhält auf obige Weise in paar Stunden eine Lösung, die kaum mehr als $^1/_{50}$-normal ist), wird die Lösung stets eine gewisse Menge Phtalid enthalten haben, weshalb die Affinitätskonstante auch bei grösserer Verdünnung eine Abnahme zeigt. Durch Titrieren mit Barytwasser wurde die Lösung auf genau $^1/_{50}$-normal eingestellt und sofort die Widerstandsmessung ausgeführt. Die Messung wurde zweimal wiederholt und jedesmal möglichst schnell zu Ende geführt. Die Übereinstimmung zwischen beiden Messungen war eine gute.

Leitungsvermögen der Oxymethylbenzoësäure bei 25°.

$\mu_\infty = 353$.

v	μ	$100m$	$100k$
50	29·36	8·32	0·0151
100	40·72	11·54	151
200	55·47	15·71	146
400	74·25	21·03	140
800	97·24	27·55	131
1600	122·98	34·84	116
3200	146·97	41·63	093

$K = 0·0151$.

Aus den Bestimmungen bei den drei grössten Konzentrationen, welche eine genügende Übereinstimmung für die Werte von $100\,k$ ergeben, lässt sich A berechnen zu:

$v = 50$	$A = 6622$
$= 100$	$= 6644$
$= 200$	$= 6830$

Ich habe weiter die Reaktionsgeschwindigkeit des Überganges der Oxymethylbenzoësäure in Phtalid bei 25° gemessen. Die Lösung war in derselben Weise wie oben bereitet und wurde in den Thermostaten bei 25° gestellt. Zu bestimmten Zeiten wurden immer 10 cm³ (bei vorgeschrittener Reaktion 25 cm³) herauspipettiert und mit Barytwasser titriert. Die angegebenen cm³ Barytwassers sind die mittleren Zahlen aus zwei übereinstimmenden Titrationen. Für die Berechnung der Ergebnisse habe ich $A = 6625$ gesetzt.

Tabelle I.

Übergang der Oxymethylbenzoësäure in Phtalid bei 25°.

Zeit in Stunden	10 cm³ Lös. entspr. cm³ $Ba(OH)_2$ [1]	K	$K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{C_0}{C_t}$	$K_2 = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C_t}{C_t}$
0	17·80	—	—	—
3	16·72	14·7	0·00907	0·0215
6	15·75	14·2	885	217
9	14·80	14·6	890	225
21	11·85	14·7	841	239
25	11·10	14·5	820	242
31	10·15	14·4	787	243
46	8·08	14·6	767	262
54	7·28	14·6	719	268
70	6·00	14·5	675	281
79	5·42	14·6	654	289
98	4·46	14·6	613	305
122	3·60	14·6	569	316
150	2·90	14·6	525	343
197	2·16	14·5	465	367
270	1·48	14·5	400	408
650	0·50	14·5	239	532
1010	0·30	14·3	175	578
1946	0·15	—	—	—

Ich habe zum Vergleich der nach meiner Formel berechneten Konstante K die nach den Gleichungen für Reaktionen erster und zweiter Ordnung berechneten (K_1 und K_2) nebenbei gestellt, und zeigt es sich, dass keine von diesen beiden Gleichungen sich den Versuchsergebnissen anpassen lässt. Wie aus der dritten Kol. ersichtlich ist, erhält man aber, wenn auf die mit zunehmender Verdünnung fortschreitende Dissociation Rücksicht genommen wird, Zahlen, die für das ganze untersuchte Intervall eine sehr gute Konstanz zeigen.

[1] 1 cm³ Normalsäure entsprachen 92·8 cm³ Barytwasser.

Es ist überhaupt, wie schon aus Untersuchungen, die bei Herrn Fittig[1]) ausgeführt wurden, hervorgeht, der Übergang der γ-Oxysäuren in die resp. Laktone in wässeriger Lösung eine umkehrbare, indem bei den einfacheren Repräsentanten dieser Verbindungen die entgegengesetzte Reaktion, die Rückbildung von Oxysäure aus Lakton einen nicht zu vernachlässigenden Betrag erreichen kann. So wird z. B. angegeben[2]), dass das Gleichgewicht bei 100° zwischen Valerolakton und γ-Oxyvaleriansäure erreicht sei bei Umwandlung von 6·6% des Laktons. Aus theoretischen Gründen lässt sich voraussehen, dass mit abnehmender Temperatur das Gleichgewicht sich nur in dem Sinne verschieben kann, dass die Menge von Lakton bei erreichtem Grenzzustande kleiner wäre. Es wird eine Erniedrigung der Temperatur also die Grenze der Laktonbildung noch weiter herabdrücken. Da nun aber, wie aus obiger Tabelle hervorgeht, der Übergang von Oxymethylbenzoësäure in Phtalid schon bei 25° fast bis zu Ende sich bringen lässt[3]), ist zu erwarten, dass sich diese Säure besser zur Verifikation einer gewählten Reaktionsgleichung eignen wird, als z. B. die γ-Oxyvaleriansäure.

Eine indirekte Bestätigung der Richtigkeit der oben angegebenen Formel lässt sich weiter gewinnen, wenn man die betreffende Reaktion bei Gegenwart fremder Säuren verlaufen lässt. Ich habe auch einige Versuche bei 25° über die Phtalidbildung unter Zusatz von Säuren von verschiedenem Dissociationsgrade ausgeführt, muss aber, da ich einstweilen die nötigen Daten zur Ausrechnung der Ergebnisse noch nicht besitze, von deren Publikation Abstand nehmen. Nur will ich hier einige Reihen mitteilen, deren Ausrechnung durch einen zufälligen Umstand sehr vereinfacht wird.

Es wird unter den früher gemachten Voraussetzungen bei Gegenwart einer fremden Säure die für die Wasserabgabe der Oxysäuren gültige Reaktionsgleichung ganz allgemein sich so ausdrücken lassen:

$$[3] \qquad -\frac{dC}{dt} = (\delta C + \delta_0 C_0)(1-\delta)C \cdot K.$$

[1]) Lieb. Ann. **226**, 333 u. folg. 1884.

[2]) l. c. S. 344.

[3]) Der nach 1946 Stunden erhaltene Titer entspricht einer Lösung von 1 Mol. Säure in 6191, also 0·84% von der anfänglichen Menge. Wenn hierzu kommt, dass die Lösung schon vom Beginn an eine gewisse Menge Phtalid enthielt (ich möchte dieselbe zu 4—5% der ganzen Menge Oxysäure schätzen), ergiebt sich noch deutlicher die Berechtigung in diesem Falle den Geschwindigkeitskoëffizienten der Wasseraufnahme des Laktons völlig zu vernachlässigen.

Es bedeuten hier: K wie früher die Reaktionskonstante, C und C_0 die Konzentration in Bezug auf Oxysäure, bezw. fremde Säure, sowie δ und δ_0 die dissociierten Anteile von beiden.

Unter der Annahme, die auch oben stillschweigend gemacht wurde, dass das Lakton sich indifferent verhalten würde, wird nach der Theorie der isohydrischen Lösungen das Lösungswasser sich in der Weise auf die beiden Säuren verteilen, dass immer die Bedingung: $\delta_1 C_1 = \delta_2 C_2$ erfüllt ist[1]). Wenn beide Säuren gleich stark sind, ist aber, da in diesem Falle das Wasser sich proportional der Mengen der Säuren verteilen wird, $C_1 = C_2$ zu setzen, was auch $\delta_1 = \delta_2$ ergiebt. Es wird somit der auf die Beschleunigung sich beziehende Faktor in $\delta(C + C_0)$, und folglich Gleichung [3] in die folgende übergehen:

$$[4] \qquad -\frac{dC}{dt} = \delta(C + C_0)(1 - \delta)\,C \cdot K.$$

Auch lässt sich, wenn man einen Teil der einen Säure von der anderen ersetzt denkt, aus der Gleichung, die das Verdünnungsgesetz angiebt, analog wie oben erhalten:

$$\frac{1 - \delta}{\delta^2 (C + C_0)} = A,$$

$$\text{also } \delta = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4A(C + C_0)}} \text{ und } \delta(1 - \delta) = \frac{2\left(\sqrt{1 + 4A(C + C_0)} - 1\right)}{\left(\sqrt{1 + 4A(C + C_0)} + 1\right)^2}.$$

Wird hier $\sqrt{1 + 4A(C + C_0)} = z$ gesetzt, erhalten die in der Gleichung [4] eingehenden Faktoren die Werte:

$$\delta(1 - \delta) = \frac{2(z - 1)}{(z + 1)^2}, \quad C + C_0 = \frac{z^2 - 1}{4A}, \quad C = \frac{z^2 - q^2}{4A}$$

(wenn für $1 + 4AC_0$ die Konstante q^2 eingeführt wird), durch deren Substitution die Gleichung folgende Gestalt annimmt:

$$4A \frac{z(z + 1)}{(z - 1)^2 (z^2 - q^2)} dz = K dt.$$

Der Ausdruck links lässt sich nach Zerlegung in Partialbrüche unschwer integrieren, und erhält man so:

$$4A \int \frac{z(z + 1)\,dz}{(z - 1)^2 (z^2 - q^2)}$$

$$= \frac{2A}{(q^2 - 1)^2} \left\{ \frac{4(q^2 - 1)}{z - 1} - 2(3q^2 + 1) \operatorname{lognat}(z - 1) + (q + 1)^3 \operatorname{lognat}(z - q) - (q - 1)^3 \operatorname{lognat}(z + q) \right\}$$

---

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. **2**, 285. 1888.

oder nach Einführung gewöhnlicher Logarithmen:

$$[5] \quad \frac{2A}{(q^2-1)^2 \log e}\left\{\frac{4(q^2-1)\log e}{z-1} - 2(3q^2+1)\log(z-1) + (q+1)^3 \log(z-q) - (q-1)^3 \log(z+q)\right\} = Kt + \text{Konst.},$$

aus welcher freilich nicht sehr bequemen Gleichung die Reaktionskonstante zu berechnen ist. Die Integrationskonstante wird wieder ein Ausdruck von der Form des linken Gliedes, und durch Einsetzen des Wertes für z (oder C) am Beginne der Messungen ($t=0$) festgestellt.

Nun hat nach den Messungen von Herrn Ostwald[1]) der Affinitätskoëffizient der Glykolsäure den Wert 0·0152, während derjenige der Oxymethylbenzoësäure zu 0·0151 gefunden wurde. Beide Säuren dürfen somit als gleich stark gesetzt werden, und die folgenden Versuche, die mit Mischungen aus beiden Säuren ausgeführt wurden, können folglich zur Prüfung der obigen Formel [5] dienen. Den zur Bestimmung von z und q nötigen Wert von A habe ich aus den Messungen von Herrn Ostwald (l. c.) des Leitvermögens der Glykolsäure berechnet, und für die Ausrechnung der Reaktionskonstante zu rund 6600 angesetzt.

Die zu den Messungen gebrauchten Lösungen wurden folgendermassen bereitet: in einen gradierten Messcylinder von $^1/_2$ l wurde eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von der Oxymethylbenzoësäure gebracht und deren Gehalt an Säure durch Titrieren festgestellt, danach soviel von der Lösung abgehoben, dass durch Hineinpipettieren eines bestimmten Volums von einer Glykolsäurelösung (1 Mol. = 1 l) der Cylinder eben zum obersten Strich angefüllt war. Darauf wurde gut geschüttelt und die Lösung in eine Flasche in den Thermostaten bei 25° gestellt. Der erste Titer wurde sofort genommen und stimmte immer mit dem berechneten vorzüglich.

Zur Messung gelangten drei verschiedene Lösungen, die in Bezug auf Glykolsäure $^1/_{100}$-, $^1/_{50}$- und $^1/_{40}$-normal waren. Ich lasse hier die Daten, sowie die daraus berechneten Reaktionskonstanten folgen. Die angegebenen Mengen Barytwasser (das Mittel aus zwei Titrationen) entsprechen dem Totalgehalt der Lösungen an Säure (der durch $C+C_0$ bezeichneten Konzentration).

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 183. 1889.

Tabelle II.

Übergang von Oxymethylbenzoësäure bei Gegenwart von Glykolsäure (1 Mol. = 100 l).

Zeit in Stunden	10 cm³ Lösung = cm³ $Ba(OH)_2$[1]	K	K_1	K_2
0	30·00	—	—	—
9	25·80	14·3	0·0114	0·0295
20	22·10	14·3	109	326
24	21·05	14·3	107	338
30	19·70	14·3	105	354
44	17·25	14·3	100	400
53	16·05	14·3	098	435
68	14·50	14·5	095	508
78	13·85	14·2	092	538
92	13·00	14·3	090	616
102	12·52	14·3	088	680
116	12·00	14·3	086	776
144	11·32	14·2	082	983
317	10·20	—	—	—
408	10·20	—	—	—

Tabelle III.

Zusatz von Glykolsäure (1 Mol. = 50 l).

0	38·70[2]	—	—	—
2	37·45	13·9	0·0134	0·0317
7	34·82	14·3	136	0348
18	30·37	14·8	133	0413
28	27·65	14·7	144	0468
42	24·90	15·1	128	0583
52	23·67	14·9	124	0657
67	22·30	14·9	121	0811
90	20·90	15·4	120	1229
115	20·10	15·9	120	2010
195	19·40	—	—	—
244	19·30	—	—	—

Tabelle IV.

Zusatz von Glykolsäure (1 Mol. = 40 l).

0	50·00[3]	—	—	—
3	46·95	15·3	0·0175	0·0428

[1]) 1 cm³ Normalsäure = 100 cm³ $Ba(OH)_2$; von dem angegebenen Titer sind 10·0 cm³ für die Glykolsäure abzuziehen.

[2]) 1 cm³ Normalsäure = 96·5 cm³ Barytwasser; also entsprechen 19·3 cm³ der Glykolsäure in 10 cm³ Lösung.

[3]) 1 cm³ Normalsäure = 92·8 cm³ Barytwasser; der Glykolsäure in je 10 cm³ Lösung entsprachen somit 23·2 cm³ vom jedesmal verbrauchten Barytwasser.

Zeit in Stunden	10 cm³ Lösung = cm³ $Ba(OH)_2$	K	K	K_2
5	45·20	15·4	0·0171	0·0436
8	42·98	15·0	165	0444
20	36·25	15·0	156	0510
23	35·00	14·7	155	0553
28	33·30	15·0	151	0590
43	29·55	15·0	145	0749
53	28·00	14·8	141	0865
67	26·50	14·7	136	1063
78	25·70	14·6	132	1246
96	24·75	14·8	129	1697
121	24·05	14·3	124	2523
148	23·70	13·8	117	3554
196	23·50	—	—	—
260	23·50	—	—	—

In obigen Tabellen bedeuten die mit K bezeichneten Zahlen die aus der Gleichung [5] berechnete Konstante, während die mit K_1 und K_2 überschriebenen Reihen wie früher die Konstante, nach den gewöhnlichen Gleichungen für Reaktionen erster, bezw. zweiter Ordnung ausgerechnet, enthalten. Wie sich gleich zeigt, erweisen sich die Zahlen der dritten Kolonne in jeder Tabelle recht konstant, während die Werte für K_1 eine bedeutende Abnahme aufweisen; die Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung ist aber gar nicht mit den Versuchen in Einklang zu bringen. Dass die ersten, sowie die letzten Zahlen der Kol. 3 jeder Tabelle grössere Schwankungen von der mittleren Zahl darbieten, dürfte leicht eine Erklärung finden. Auch glaube ich die in den beiden letzten Tabellen hervortretende grössere Unregelmässigkeit der Werte für K auf die Rechnung der einigermassen willkürlichen Wahl der für die Berechnung gebrauchten Konstante A schreiben zu müssen, indem ein Fehler derselben sich voraussichtlich hier am meisten merkbar machen wird.

Ein zu gunsten der von mir gegebenen Gleichungen redender Umstand ist noch, dass die Reaktionskonstante in allen mitgeteilten Reihen mit genügender Übereinstimmung gleich gross erhalten worden ist, was auch zu erwarten war, da dieselbe ja von dem auf die Beschleunigung sich beziehenden Faktor befreit sein muss.

Ich hoffe im vorhergehenden einen guten Beweis für die Existenz der von Herrn Ostwald verlangten Autokatalyse gegeben zu haben und möchte mir nunmehr nur erlauben, ein paar Schlussbemerkungen anzufügen.

Aus der oben gegebenen Gleichung [1]:

$$-\frac{dC}{dt} = \delta C \cdot (1 - \delta) C \cdot K$$

ergiebt sich folgerichtig, dass, wenn die Dissociation aufgehoben, also $\delta = 0$ wird, auch $\frac{dC}{dt} = 0$ werden muss. Es geht somit aus der Gleichung selbst unzweideutig hervor, was schon von Herrn Ostwald ausgesprochen worden ist, dass nämlich die Wasserabspaltung der Oxysäuren an die Dissociation gebunden und von dieser abhängig ist, also beim vollständigen Unterdrücken derselben gar nicht von statten gehen kann. Wie ich bei meinen Versuchen öfters zu prüfen Gelegenheit gehabt, lässt sich auch die Oxymethylbenzoësäure in trocknem Zustande beliebig lange unverändert aufbewahren. Ich habe des weiteren einen Versuch gemacht, der dasselbe noch deutlicher hervortreten lässt. Eine Lösung der Säure in möglichst gut gereinigtem Aceton hat auch nach 200-stündigem Stehen bei 25° nicht die geringste Abnahme des Titers wahrnehmen lassen. Eine langsame Abnahme, welche eine ähnliche Lösung beim Sieden (56°·5—57°) erfuhr, bin ich geneigt, eher minimalen Verunreinigungen des Lösungsmittels, als dem blossen Temperatureinflusse zuzuschreiben. Es tritt hiermit die Analogie zwischen diesem Umsatze und demjenigen bei der Rohrzuckerinversion stattfindenden deutlich hervor, welch' letzterer auch nur bei Anwesenheit dissociierter Wasserstoffatome von statten gehen kann. Nur bietet die betreffende Reaktion den merkwürdigen Fall einer Wasserabspaltung dar, die gewissermassen von der Gegenwart von Wasser bedingt wird.

Helsingfors, April 1892.

Referate.

1. Kalorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. 26. Abhandl. Über den Wärmewert von Kohlehydraten, mehrsäurigen Alkoholen und Phenolen von F. Stohmann und H. Langbein (Journ. f. pr. Ch. **45**, 305—356. 1892). Wesentlich mit Rücksicht auf physiologische Fragen sind die nachstehenden Bestimmungen in der kalorimetrischen Bombe ausgeführt worden.

		Verbrennung		Bildung
		konst. Vol.	konst. Druck	
Arabinose	$C^5H^{10}O^5$	5583 *K*	5583 *K*	2567 *K*
Xylose	„ „	5619 „	5619 „	2531 „
Rhamnose	$C^6H^{12}O^5$	7182 „	7185 „	2595 „
„ kryst.	$C^6H^{14}O^6$	7115 „	7118 „	3352 „
Fukose	$C^6H^{12}O^5$	7119 „	7122 „	2658 „
d-Glukose	$C^6H^{12}O^6$	6737 „	6737 „	3043 „
d-Fruktose	„ „	6759 „	6759 „	3021 „
Galaktose	„ „	6699 „	6699 „	3081 „
Sorbinose	„ „	6686 „	6686 „	3094 „
Sacharin	$C^6H^{10}O^5$	6569 „	6569 „	2521 „
Rohrzucker	$C^{12}H^{22}O^{11}$	13527 „	13527 „	5343 „
Milchzucker	„ „	13514 „	13514 „	5356 „
„ „ kryst.	„ „ $+ H^2O$	13452 „	13452 „	6108 „
Maltose	„ „ „	13507 „	13507 „	5363 „
„ kryst.	„ „ $+ H^2O$	13398 „	13398 „	6162 „
Trehalose	„ „ „	13499 „	13499 „	5371 „
„ kryst.	„ „ $+ 2H^2O$	13453 „	13453 „	6797 „
Malatose	$C^{18}H^{32}O^{16}$	20265 „	20265 „	7695 „
„ kryst.	„ „ $+ 5H^2O$	20197 „	20197 „	11213 „
Melecitose	$C^{18}H^{34}O^{17}$	20430 „	20430 „	8220 „
Cellulose	$(C^6H^{10}O^5)$	6780 „	6780 „	2310 „
Stärkenmehl	„ „	6775 „	6775 „	2315 „
Dextran	„ „	6662 „	6662 „	2428 „
Inulin	$C^{36}H^{62}O^{31}$	40921 „	40921 „	12309 „
Äthylenglykol	$C^2H^6O^2$	2814 „	2817 „	1133 „
Glycerin	$C^3H^8O^3$	3968 „	3971 „	1609 „
Erythrit	$C^4H^{10}O^4$	5041 „	5044 „	2166 „
Pentaerythrit	$C^5H^{12}O^4$	6608 „	6614 „	2226 „
Arabit	$C^5H^{12}O^5$	6117 „	6120 „	2720 „
Mannit	$C^6H^{14}O^6$	7276 „	7279 „	3191 „
Dulcit	„ „	7236 „	7239 „	3231 „

		Verbrennung		Bildung
		konst. Vol.	konst. Druck	
Perseït	$C^7H^{16}O^7$	8358 *K*	8361 *K*	3739 *K*
Phenol	C^6H^6O	7319 „	7235 „	385 „
Brenzkatechin	$C^6H^6O^2$	6849 „	6852 „	858 „
Resorcin	$C^6H^6O^2$	6831 „	6834 „	876 „
Hydrochinon	$C^6H^6O^2$	6830 „	6833 „	877 „
Pyrogallol	$C^6H^6O^3$	6390 „	6390 „	1320 „
Quercit	$C^6H^{12}O^5$	7041 „	7044 „	2736 „
Inosit	$C^6H^{12}O^6$	6623 „	6623 „	3157 „

An diese Zahlen werden zugleich Vergleiche mit älteren Bestimmungen geknüpft, welche meist gute Übereinstimmung zeigen. Nur findet sich bei den älteren Messungen des Verfassers nach der Kaliumchloratmethode ein ziemlich regelmässiges Minus von rund zwei Prozent der Verbrennungswärme, welches auf ungenaue Ermittelung der Apparatkonstanten zurückgeführt wird. Verbessert man jene Zahlen, indem man sie um 1·79 Prozent erhöht, so bleiben die übrigen Abweichungen meist unterhalb eines Prozent.

Im übrigen zeigt die Diskussion der Zahlen, dass analoge Isomere fast gleiche Verbrennungswärmen haben, und dass von den Benzolisomeren die Orthoverbindungen die grösste Verbrennungswärme zeigen. Bei der Bindung des Krystallwassers werden 46 bis 109 *K* entwickelt. Die hydrolytischen Spaltungen erfolgen (bis auf eine etwas zweifelhafte Ausnahme) unter Wärmeentwicklung von 25 bis 73 *K* für jedes H^2O. Die Hydrierung der Aldehyde und Ketone bedingt eine Wärmeentwicklung von 150 bis 160 *K* für die Aufnahme von H^2. Der Eintritt eines Hydroxyls vermindert die Verbrennungswärme um 447 *K* (mit einigen Abweichungen).

W. O.

---

2. Über einige Eigenschaften von Wasser und Dampf von W. Ramsay und S. Young[1]). Diese Abhandlung ist ähnlich denen, welche von den Autoren früher über Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, Äther, Essigsäure und ein Gemisch von Alkohol und Äther veröffentlicht worden sind[2]).

Bei hohen Temperaturen wird weiches Glas (sowohl Blei- wie Natriumglas) durch Wasser angegriffen; Röhren von grünem Glas für Wasserstandsröhren wurden statt ihrer verwandt. Der Betrag der Korrosion war selbst bei 270° gering, aber, da eine geringe Menge der Glassubstanz gelöst war, konnte das Wasser doch nicht als absolut rein betrachtet werden.

Die gegebenen Temperaturen sind die des Luftthermometers, und die Drucke, welche an einem Luftmanometer abgelesen wurden, sind für Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz korrigiert.

Die Volumina von einem Gramm flüssigen Wassers sind zwischen 100° und 270° gegeben; sie stimmen gut mit Hirn's Resultaten bis 200°. Auch einige Kompressibilitätsbestimmungen sind aufgezeichnet.

---

[1]) Übersetzt nach dem englischen Manuskript von M. Le Blanc.

[2]) Phil. Trans. 1886 Part I, 123; 1887 A, 57 und 313; 1889 A, 137; Trans. Chem. Soc. 1886, 790; 1887, 755.

Die von 120° bis 270° beobachteten Dampfdrucke sind mit denen verglichen worden, welche sich aus den verschiedenen von Regnault, Unwin, Antoine, Buff, Rankine und Broch benutzten Formeln berechnen lassen. Die beste Übereinstimmung ist mit Regnault's Formel K gefunden worden. ($p = a\alpha^{x(1+mx)}$). Es ist zu bedauern, dass M. Broch in seinen sehr sorgfältigen und mühsamen Rechnungen (Travaux et Memoires du Bureau Internat. des Poids et Mesures, vol. 1 p. 19) angenommen hat, dass die Dampfdruckkurven für Eis und Wasser kontinuierlich sind, und von sämtlichen Daten Regnault's zwischen — 32° und + 100° bei der Berechnung der Konstanten seiner Formel Gebrauch gemacht hat. Infolgedessen wird Broch's Formel wahrscheinlich nicht die Extrapolation selbst bis 120° gestatten, und es steht zu fürchten, dass auch die Resultate zwischen 0° und 100° bis zu einem gewissen Grade durch diese Fehlerquelle verfälscht sein werden.

Dichtebestimmungen von gesättigtem und ungesättigtem Dampf sind ernstlichen Fehlern ausgesetzt wegen der Neigung selbst des ungesättigten Dampfes, sich am Glase zu verdichten. Dass diese Verdichtung wirklich stattfindet und dass sie bei niederen Temperaturen die Resultate ganz unzuverlässig macht, wurde durch Versuche mit einem veränderten Hofmann'schen Dampfdichteapparat bewiesen. Bei höhern Temperaturen ist der Fehler viel geringer und bis zu 230° kann er grossenteils ausgemerzt werden, wenn man von den Volumen pro Gramm gesättigten Dampfes, wie sie aus Regnault's Verdampfungswärme berechnet sind, um die Endpunkte der Isotherme zu bestimmen, Gebrauch macht. Die so gezeichneten Kurven stimmen gut mit den experimentellen Resultaten ausser bei den Volumen, die sehr nahe denen sind, bei welchen Verflüssigung eintritt.

Die Autoren haben gezeigt[1]), dass bei konstantem Volum die Beziehung zwischen Temperatur und Druck von Äther, Methyl- und Äthylalkohol und Kohlendioxyd — sowohl in flüssigem wie in gasförmigem Zustand — innerhalb der Fehlergrenzen des Versuchs dargestellt ist durch die Gleichung

$$p = bt - a,$$

wo t die absolute Temperatur und b und a Konstante sind, die von der Substanz und dem Volum abhängen.

Beim Wasserdampf krümmen sich die Isochoren beträchtlich in der Nähe des Verdichtungspunktes, und es scheint folglich für Wasser die Gleichung nicht zu gelten.

Dass die Krümmung nicht durch vorzeitige Verdichtung veranlasst ist, wird durch die Thatsache bewiesen, dass die Isothermen sich so haben zeichnen lassen, dass sie gut mit den Resultaten der Arbeit Regnault's über die Verdampfungswärmen übereinstimmen, die mit dieser Fehlerquelle nicht behaftet sein können

Die Versuche von Carl Barus[2]) zeigen, dass die Gleichung $p = bt - a$ für Äther, Alkohol und einige andere Stoffe sowohl in flüssigem wie in gasförmigem Zustande bis zu Drucken von 1000 Atmosphären gilt, doch findet auch Barus, dass die Isochoren für Wasser gekrümmt sind.

Folgende Tabelle giebt die Dampfdrucke, die Volumina eines Gramms Wassers und gesättigten Wasserdampfes und die Dichten des gesättigten Dampfes, bezogen auf Wasserstoff, von 100° bis 270°:

---

[1]) Diese Zeitschr. **I,** 433; **III,** 49.

[2]) Phil. Mag. Vol. **30,** 358.

Temperatur	Dampfkraft in cm	Volum eines Gramms Flüssigkeit in ccm	Volum eines Gramms gesätt. Dampfes in ccm	Dichte des gesätt. Dampfes ($H = 1$)
100	76·0	1·0432	1685	9·23
110	107·5	1·0513	1192	9·29
120	148·4	1·0592	878·5	9·32
130	201·9	1·0678	657·2	9·39
140	269·4	1·0772	500·1	9·44
150	356·8	1·0878	385·8	9·52
160	465·2	1·0995	301·8	9·58
170	593·7	1·1124	239·2	9·65
180	748·7	1·1260	191·7	9·73
190	940·3	1·1407	155·3	9·81
200	1162·5	1·1566	127·3	9·88
210	1424·0	1·1733	105·2	9·96
220	1736·5	1·1914	87·7	10·05
230	2093·6	1·2112	73·1	10·22
240	2501·9	1·2320	61·3	10·40
250	2973·4	1·2533	51·4	10·63
260	3505·9	1·2755	43·2	10·94
270	4110·1	1·2985	36·2	11·36

S. Young.

Berichtigung.

In meiner Abhandlung „Gesetzmässigkeit bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten" (diese Zeitschrift **9**, 171) hat sich beim Abschreiben ein Fehler eingeschlichen.

Auf Seite 172 statt:

$$\beta_1 = \beta - \frac{\mu - \mu_1}{\mu} \cdot \frac{\sqrt[3]{m}}{k} \quad \text{oder} \quad \beta_1 = \beta - \frac{\mu - \mu_1}{\mu} \cdot \sqrt[3]{\frac{m}{M}},$$

soll es richtig heissen:

$$\beta_1 = \beta - \beta \cdot \frac{\mu - \mu_1}{\mu} \cdot \frac{\sqrt[3]{m}}{k} \quad \text{oder} \quad \beta_1 = \beta - \beta \cdot \frac{\mu - \mu_1}{\mu} \sqrt[3]{\frac{m}{M}}.$$

Bei den Berechnungen wurden natürlich die richtigen Formeln benützt. *L. W. Winkler.*

---

65. Versammlung
der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte.

Die diesjährige Versammlung der Gesellschaft findet in

Nürnberg

in der Woche vom **12.—16. September** statt.

Die Löslichkeitskurve für Salzpaare, welche sowohl Doppelsalz als Mischkrystalle bilden, speziell für Salmiak mit Eisenchlorid[1].

Von

H. W. Bakhuis Roozeboom.

(Mit 2 Textfiguren.)

1. Einleitung.

Wenn zwei Salze mit einem Lösungsmittel in wechselnden Verhältnissen zusammengebracht werden, können mannigfache Erscheinungen eintreten, welche sämtlich zur Kategorie der Gleichgewichte bei Systemen von drei Stoffen gehören. Während aber das Studium der Gleichgewichte bei Systemen von zwei Stoffen bereits soweit fortgeschritten ist, dass die wichtigsten Fälle durch geeignete Beispiele erläutert werden können, ist das Studium der Systeme mit drei Stoffen eben erst im Anfange begriffen.

Am weitesten durchgeführt ist das Studium der Doppelsalze (vergleiche dazu den neuen Beitrag von Herrn Schreinemakers[2]). Vor kurzer Zeit[3]) habe ich versucht eine Übersicht der Löslichkeitsverhältnisse bei Salzpaaren zu geben, welche Mischkrystalle bilden; und konnte dafür durch theoretische Betrachtungen mehrere Fälle unterscheiden, wovon einer durch die Untersuchung des Paares $KClO_3$ und $TlClO_3$ bestätigt wurde.

Nun hat Herr Retgers die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass bei einzelnen Salzpaaren noch ein dritter intermediärer Mischungstypus vorkommt, dass nämlich ein Doppelsalz besteht und ausserdem in der Nähe der beiden Endglieder zwei kleine isodimorphe Mischungsreihen auftreten. Bei den von ihm aufgefundenen Beispielen: $KNO_3 + AgNO_3$, $NH_4NO_3 + AgNO_3$[4]), $KClO_3 + AgClO_3$[5]), $K_2SO_4 + Na_2SO_4$[6]) traten aber diese Beimischungen in so ganz geringer Menge auf, dass sie nur mikrochemisch mit Sicherheit konstatiert werden konnten. Die Wichtig-

[1]) Bereits mitgeteilt in der Akademie der Wissensch. zu Amsterdam, Sitzung vom 19. Dezember 1891.

[2]) Diese Zeitschr. 9, 57. 1892.

[3]) Diese Zeitschr. 8, 504. 1891.

[4]) Diese Zeitschr. 4, 611. 1889.

[5]) Diese Zeitschr. 5, 446. 1890.

[6]) Diese Zeitschr. 6, 226. 1890.

keit dieser Auffassung ging aber daraus hervor, dass Retgers damit eine Erklärung geben konnte für die natürlich vorkommenden Mischungsverhältnisse in der Dolomit-[1]), Pyroxen-, Olivin- und Pyritreihe[2]).

Eine Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse bei Systemen, die sowohl Doppelsalz als Mischkrystalle liefern, wäre also sehr erwünscht. Die genannten Systeme konnten dazu nicht dienen, weil sie entweder unlöslich sind, oder bei den löslichen die Mischung nur spurweise stattfindet. Ein geeignetes Beispiel meinte ich zu finden in dem Salzpaare Salmiak und Eisenchlorid, wovon sowohl die Existenz eines Doppelsalzes, als seit Lehmanns Untersuchung[3]) diejenige von Mischkrystallen feststeht. Diese Untersuchung bot um so mehr Interesse, als von diesen beiden Substanzen die eine wasserfrei, die andere hydratisch auftritt und sie in verschiedenen Systemen krystallisieren. Die Untersuchung, was in diesem Fall zusammenkrystallisiert: Salmiak mit wasserfreiem oder hydratischem Eisenchlorid oder mit Doppelsalz, versprach genauere Feststellung unserer Kenntnisse über Mischbarkeit, und über deren Beziehung zum Isomorphismus.

Ich habe bereits in meiner vorigen Abhandlung[4]) darauf hingewiesen, wie empfehlenswert Löslichkeitsbestimmungen sein können zur Untersuchung solcher Fälle zweifelhafter Isomorphie.

Bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke können nämlich sowohl Doppelsalz als Mischkrystalle jede für sich neben einer ganzen Reihe von Lösungen bestehen, deren Zusammensetzung kontinuierlich verläuft. Eine einzige Zusammensetzung dagegen ist nur möglich, wenn das Doppelsalz neben einer seiner Komponenten, oder zwei Doppelsalze nebeneinander, oder zweierlei Art Mischkrystalle, oder endlich Doppelsalz neben Mischkrystallen vorkommen. Nachdem diese Folgerung aus der Gibbsschen Phasenregel sich bis jetzt bei allen gut untersuchten Beispielen bewährt hatte, war zu erwarten, dass sie auch für den letztgenannten noch nicht untersuchten Fall gelten würde.

Da ein Doppelsalz stets die nämliche Zusammensetzung, Mischkrystalle aber wechselnde Zusammensetzung zeigen je nach dem Gehalte der Lösung an den beiden Bestandteilen, sollte eine systematische Untersuchung der Löslichkeitskurven und der aus aufeinander folgenden Lösungen abgesetzten Krystalle entscheiden, ob Doppelsalz, Mischkrystalle der beiden Komponenten oder solche des Doppelsalzes

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 227. 1890.
[2]) Annal. École Polytechn. de Delft **6**, 186. 1891.
[3]) Zeitschr. f. Krystall. **8**, 438. 1883.
[4]) Diese Zeitschr. **8**, 514. 1891.

mit einer der Komponenten, oder mehrere dieser Mischungstypen auftreten. Daher habe ich die Löslichkeitskurve für Salmiak und Eisenchlorid bei 15° zu bestimmen versucht.

2. Salmiak und Eisenchlorid.

Seit 1839 ist durch eine Untersuchung Fritsches[1]) das Doppelsalz $4NH_4Cl.Fe_2Cl_6.2H_2O$ zuerst bekannt geworden. Er erhielt es aus sehr eisenreichen Salmiaklösungen als granatrote rhombische Krystalle von nahezu Oktaëderform; ohne aber genauer die erforderte Zusammensetzung der Lösung anzugeben. Die Analyse lässt aber keinen Zweifel über die Zusammensetzung der Krystalle.

Seit dem fünfzehnten Jahrhundert (Bas. Valentinus) war schon als Eisensalmiak ein Präparat bekannt, das entweder durch Sublimation oder durch Krystallisation erhalten, einen vielfach wechselnden Eisengehalt zeigte. Geiger[2]) und Winckler[3]) machten einzelne Versuche über den Eisengehalt der Krystalle aus Lösungen von bekannter Zusammensetzung, um dadurch zu einem Produkt von gleichförmiger Zusammensetzung zu gelangen. Dabei wurde beobachtet, wie das Krystallisationsvermögen des Salmiaks durch den Eisengehalt sehr befördert wird, so dass statt der federartigen Gebilde, welche reiner Salmiak liefert, isolierte Würfel entstehen[4]). Lehmann[5]) erkannte sie als Mischkrystalle, die bei genügend langsamer Bildung den Eisengehalt homogen verteilt enthielten.

Nachdem ich einige vorläufige Versuche angestellt hatte, woraus erhellte, bei welchen Konzentrationen der Lösung Doppelsalz oder Mischkrystalle zur Ausscheidung kamen, wurde eine ausgedehnte Reihe Lösungen verschiedenen Gehaltes sowohl an Salmiak als an Eisenchlorid dargestellt durch Lösen von reinem Salmiak und mehrfach umkrystallisiertem Eisenchlorid des Handels, das bekanntlich ziemlich genau die Zusammensetzung $Fe_2Cl_6.12H_2O$ hat.

Bald liess ich diese Lösungen freiwillig Krystalle absetzen, bald säete ich das obige Hydrat, Doppelsalz, oder ein Mischkrystall darein und liess mehrere Tage bei 15° stehen. Zuletzt wurde bei der nämlichen Temperatur wenigstens ein paar Stunden geschüttelt, bei den Mischkrystallen mehrere Tage.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **18**, 485. 1839.
[2]) Repertor. für die Pharmazie **13**, 422. 1822.
[3]) Repertor. für die Pharmazie **67**, 155. 1839.
[4]) Siehe hierüber auch Retgers, diese Zeitschr. **9**, 314. 1892.
[5]) Molekularphysik **1**, 427.

Sowohl die Lösung, als die Krystalle, welche damit bei 15° im Gleichgewicht waren, wurden auf folgende Weise analysiert. Ein bestimmtes Gewicht wurde mit Wasser verdünnt; in einem abgemessenen Teile wurde das Eisenchlorid als Fe_2O_3 gefällt und gewogen, in einem anderen Teile der Lösung das Totalchlor nach der Volhardtschen Methode mit Zehntelsilberlösung titriert[1]).

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Nummer der Analyse	Gehalt der Lösung				Art der Krystalle
	auf 100 Teile Wasser		auf 100 Moleküle Wasser		
	H_4NCl	$FeCl_3$	H_4NCl	$FeCl_3$	
	Teile		Molekel		
1	0	83·88	0	9·30	$Fe_2Cl_6 12H_2O$
2	3·24	86·32	1·09	9·57	„ „
3	4.03	91·61	1·36	9·93	„ + Doppelsalz
4	5·92	83·64	2·00	9·27	Doppelsalz
5	8·31	78·77	2·79	8·71	„
6	9·21	77·54	3·11	8·60	„
7	12·08	73·20	4·05	8·09	„
8	15·53	69·01	5·22	7·65	„
9	19·12	64·83	6·41	7·18	„
10	22·88	61·28	7·70	6·79	„
11	32·04	56·00	10·78	6·21	„
12	23·21	60·83	7·82	6·75	Mischkrystalle, enthaltend Eisenchlorid: 7·29 %
13	23·05	59·90	7·76	6·64	7·10 „
14	22·63	53·47	7·62	5·94	5·55 „
15	22·85	49·30	7·69	5·71	5·00 „
16	22·90	45·42	7·70	5·03	4·40 „
17	23·00	42·92	7·74	4·76	2·25 „
18	23·23	39·13	7·81	4·34	3·80 „
19	23·05	34·56	7·76	3·83	3·06 „
20	25·33	25·43	8·52	2·82	1·64 „
21	28·41	15·33	9·60	1·70	0·94 „
22	32·55	6·15	10·95	0·68	0·31 „
23	35·30[2])	0	11·88	0	H_4NCl

[1]) Diese Methode lieferte mir sehr genaue Resultate beim folgenden Verfahren. Die Lösung der Chlorüre wurde mit Salpetersäure und 0·2 ccm Rhodanammonium versetzt, Silberlösung hinzugefügt, bis die rötliche Färbung deutlich in reines Weiss übergeschlagen war. Man hat dazu selten mehr als 0·5 ccm Überschuss nötig und titriert nun zurück mit Zehntelrhodanlösung, nachdem man zuvor durch schnelles Umrühren das $AgCl$ zum Absetzen gebracht hat, wozu 1—2 Minuten hinreichen. Man muss diese Operation wiederholen nach dem Zusatz von jedem Zehntelkubikcentimeter Rhodanlösung, und titriert nun, bis ein Tropfen eine deutliche Rötung in der klaren über dem $AgCl$ stehenden Flüssigkeit hervorbringt. Auf diese Weise kann man wirklich eines Tropfens sicher sein, da das Rhodaneisen sich mit fein suspendiertem $AgCl$ ziemlich schnell, mit dem körnig abgesetzten aber erst nach längerem Umrühren umsetzt.

[2]) Nach Alluard, Ann. Chem. Pharm. **133**, 292 ist die Löslichkeit bei 10°: 32·84, bei 20°: 37·28.

Die Werte für die Zusammensetzungen der Lösungen sind graphisch in Fig. 1 dargestellt, wo die Abscisse die Mengen des Salmiaks, die Ordinate diejenige des Eisenchlorids in Molekülen (NH_4Cl und $FeCl_3$) auf 100 Moleküle Wasser in der Lösung ausdrücken. Die Isotherme für 15° besteht also aus drei Kurven, AB, BCE und CD, welche einander in B und C sehr scharf schneiden.

Die kleine Kurve AB giebt die Lösungen an, welche mit $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ in Gleichgewicht sein können. Zusatz von Salmiak macht die Löslichkeit dieses Hydrats steigen von 9.30—9.93 Moleküle. Sobald aber der Salmiakgehalt 1·36 Moleküle überschreitet, wandelt sich das Eisenchlorid in Doppelsalz um.

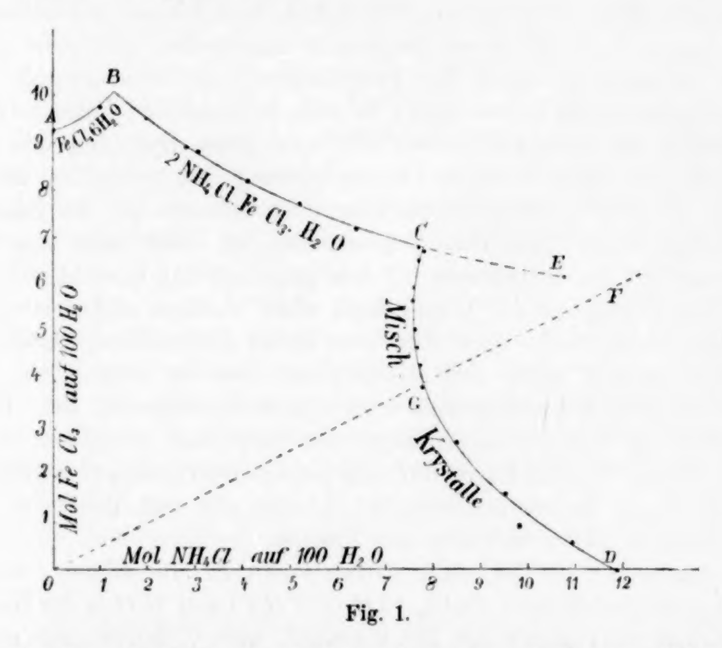


Fig. 1.

Das Doppelsalz kann wieder neben einer Reihe von Lösungen existieren, deren Zusammensetzung von B bis C wechseln kann. Bringt man etwas mehr Salmiak und Eisenchlorid in Lösung, als mit einem Punkte dieser Kurve übereinstimmt, z. B. durch Erwärmen, so scheidet sich bei 15° etwas Doppelsalz aus. Auf diese Weise sind einzelne der Bestimmungen 5—11 ausgeführt. Bei anderen wurde, nachdem die Richtung der Kurve im allgemeinen bekannt geworden war, eine Lösung dargestellt, die mit einem Punkte ohnegefähr korrespondierte, und diese nachher mit Doppelsalz geschüttelt zur genauen Einstellung des Gleich-

gewichts. Die in der Figur gezogene Linie OF giebt die Punkte an, welche das Verhältnis $\frac{NH_4Cl}{FeCl_3} = 2$ aufweisen, also das nämliche Verhältnis, wie im Doppelsalze:

$$2\,NH_4Cl.FeCl_3.H_2O.$$

Diese durch Fritsche angegebene Zusammensetzung fand ich bestätigt. Die bei den Bestimmungen 4, 8, 9 abgesetzten Krystalle gaben bei der Analyse für das Verhältnis:

$$\frac{\text{Aeq. } Cl \text{ in Eisenchlorid}}{\text{Aeq. } Cl \text{ in Salmiak}} \text{ die Werte: } \frac{3{\cdot}008}{2}, \frac{3{\cdot}03}{2}, \frac{3{\cdot}08}{2}.$$

Diese Zahlen beweisen zu gleicher Zeit, dass sich aus den Lösungen der Kurve BC stets reines Doppelsalz ausscheidet, und nicht etwa eine Mischung mit einer der Komponenten. Der Wassergehalt des Doppelsalzes wurde von Fritsche in zwei Analysen zu 1·1 und 1·4 H_2O bestimmt, ich fand: 1·21—1·36. Die sehr grosse Hygroskopizität des Doppelsalzes macht genauere Übereinstimmung fast unmöglich, um so mehr, als direkte Wasserbestimmung ausgeschlossen ist, da Salmiak verdampft, bevor alles Wasser ausgetreten ist. Man muss also den Wassergehalt aus der Differenz mit dem ursprünglichen Gewicht ableiten.

Der Eisengehalt der Lösung kann nicht niedriger sinken, als dem Punkte C entspricht, ohne dass eine zweite Umwandlung stattfindet. Statt Doppelsalz setzen sich Mischkrystalle aus der Lösung ab, und eventuell anwesendes Doppelsalz setzt sich in Mischkrystalle um. Diese Abscheidung oder Umsetzung kann aber kurze Zeit ausbleiben; daher lässt sich ein Teil der Kurve BC noch jenseits des Punktes C realisieren. Je weiter die Zusammensetzung der Lösung sich vom Punkte C entfernt, um so labiler wird aber der Zustand.

Analyse 11 gilt für einen solchen Punkt E. Die Lösung, welche aus berechneten Mengen $Fe_2Cl_6.12\,H_2O$, NH_4Cl und H_2O in der Wärme dargestellt war, wurde bis 15° abgekühlt und $^1/_4$ Stunde mit einem grossen Überschuss von Doppelsalz geschüttelt, so dass Einstellung des Gleichgewichts wahrscheinlich war. Nach Entnahme der Probe begann alsbald Ausscheidung von Mischkrystallen.

Bei noch weiterer Verlängerung der Kurve BC würde die Linie OF etwa in F geschnitten werden. Dieser Durchschnittspunkt würde dann die Zusammensetzung der reinen gesättigten Lösung des Doppelsalzes angeben. Eine solche Lösung ist also labil. Ich beobachtete dann auch, dass, wenn man dieselbe aus reinem Doppelsalz und Wasser darzustellen versucht — noch bevor die Sättigung erreicht wird — die Lösung

eine ansehnliche Menge Mischkrystalle absetzt[1]). Ihr Gehalt wird dabei erniedrigt bis zu einem Punkte der Kurve *CD*, welche die verschiedenen Lösungen darstellt, welche mit Mischkrystallen im Gleichgewicht sein können.

Die Angabe Fritsches, dass das Doppelsalz nicht wie das analoge Kaliumdoppelsalz durch Wasser zersetzt wird, muss deshalb in diesem Sinne korrigiert werden, dass es durch genügende Mengen Wasser gelöst, durch geringere Mengen Wasser zersetzt wird, wobei jedoch nicht Salmiak, sondern eisenhaltende Mischkrystalle zur Ausscheidung kommen.

Die Grenze für diesen Wassergehalt wird durch den Punkt *G* angegeben. Alle Lösungen zwischen *O* und *G* sind stabil; alle diejenigen zwischen *G* und *F* müssen Mischkrystalle ausscheiden und sind daher höchstens kurze Zeit im labilen Zustande zu erhalten.

Die Realisierung des Fortsatzes *CE* der Kurve *BC* macht die plötzliche Richtungsänderung der Isotherme in *C* recht anschaulich.

Wiewohl denn auch der Gehalt der Lösung 12 sehr wenig von demjenigen in Nr. 10 verschieden war, setzte sich aus 12, nachdem die Lösung in der Wärme bereitet und nachher bei 15° Doppelsalz eingesäet worden war, nach einigen Stunden nicht Doppelsalz, sondern Mischkrystalle von 7·3% Gehalt an Eisenchlorid ab, während das Doppelsalz 56·5% Eisenchlorid (wasserfrei) enthält. Bei den Bestimmungen 12—22 wurde stets so verfahren, dass $^1/_4$—$^1/_2$ l Lösung bei 15° nur 1 bis 2 g Krystalle ausschied; und diese wurden wenigstens zwei Tage mit ihrer Lösung geschüttelt zur richtigen Einstellung des Gleichgewichts. Die Zusammensetzung der Lösung wurde durch die Ausscheidung sehr wenig geändert, was zur Erlangung homogener Mischkrystalle nötig ist[2]).

Den Zusammenhang zwischen Eisengehalt der Mischkrystalle und der Lösung habe ich durch die Kurve (Fig. 2) dargestellt.

[1]) Zur Darstellung des Doppelsalzes muss daher auch immer ausgegangen werden von einer Lösung, die einen Überschuss an Eisenchlorid enthält. Dank der viel grösseren Löslichkeit bei erhöhter Temperatur, ist diese Bereitung ziemlich leicht. Man kann, von einem Punkte von *BC* ausgehend, noch so viel mehr NH_4Cl und Fe_2Cl_6 in Lösung bringen, dass die gewünschte Quantität Doppelsalz sich bei der Abkühlung bis 15° absetzt. So z. B. wenn man 100 g H_4NCl und 300 g $FeCl_6.12H_2O$ löst in 75 g H_2O, wird sich bei 15° ± 150 g Doppelsalz ausscheiden.

[2]) Die Angaben von Geiger und Winckler (auch in Gmelins Handbuch aufgenommen) über Eisengehalt der Krystalle in Beziehung zu dem der Lösung, haben keinen Wert, weil man auf diesen Umstand nicht geachtet hat, und haben überdies die Ausscheidungen bei sinkender Temperatur stattgefunden.

Die einzelnen Bestimmungen, mit Ausnahme von Nr. 17, liegen fast alle sehr nahe an der kontinuierlichen Kurve, und danach hätte es den Schein, als ob diese Kurve den Zusammenhang zwischen Eisengehalt in der flüssigen und in der festen Mischung ausdrücken konnte für das ganze Gebiet, worin Mischkrystalle auftreten, während die sonderbare Lage des Punktes 17 einem Versuchsfehler zuzuschreiben wäre.

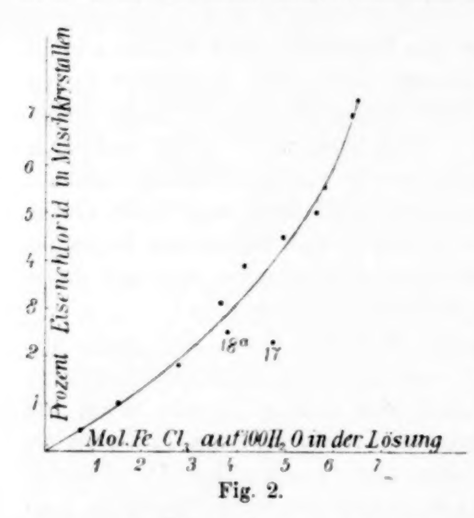


Fig. 2.

Einzelne Beobachtungen, deren Erklärung ich nicht gefunden habe, mahnen aber zu grosser Vorsicht. So habe ich bei dem Versuch zur Darstellung einer gesättigten reinen Lösung des Doppelsalzes Mischkrystalle erhalten mit 2·5 % Fe_2Cl_6. Die Mutterlauge wurde nicht analysiert, doch muss sie notwendig wegen ihrer Darstellung sehr nahe $2NH_4Cl$ auf $FeCl_3$ enthalten, daher dem Punkte G entsprochen haben. Sie liegt also zwischen den Lösungen 18 und 19. Ich werde sie mit 18a bezeichnen. Auch dieser Versuch würde ziemlich weit von der Kurve entfernt liegen.

Die Resultate werden aber noch viel unsicherer, wenn wir auch die Zusammensetzung der Mischkrystalle in Betracht ziehen, welche nacheinander sich aus der nämlichen Lösung abscheiden. Darüber kann ich folgende Tabelle mitteilen:

Prozente Eisenchlorid in aufeinander folgenden Ausscheidungen:

Nr. 18a	Nr. 15	Nr. 16	Nr. 18	Nr. 17	Nr. 20	Nr. 21	Nr. 22
2·5	5·00	4·40	3·80	2·25	1·64	0·94	0·31
1·9	3·68	3·14	2·80	2·80	0·90	0·24	0·21
1·6	2·95	2·53	2·01	1·77	1·23	0·26	0·12
	3·77	3·30	2·95	2·23		0·44	
	3·07	2·77	1·91				

Beim Versuche 18a sind die drei Ausscheidungen nacheinander erhalten, während sich das Sättigungsgleichgewicht einstellte. Bei Nr. 15, 16, 18 wurden in der Lösung nach jeder Krystallisation etwa 2 g Salmiak durch gelindes Erwärmen in einem verschlossenen Kolben gelöst, und nun wieder bei 15° zur Krystallisation hingesetzt. Nach einiger

Zeit hatte sich dann der zugefügte Salmiak als Mischkrystalle wieder ausgeschieden. Durch diese neue Ausscheidung wurde aber eine so geringe Menge $FeCl_3$ aus der Lösung entfernt, dass ihre Zusammensetzung nicht nennenswert verschieden von der in der früheren Tabelle angegebenen geworden sein kann.

Die zweite Ausscheidung bei Nr. 17 ist auch erhalten durch Auflösung von Salmiak in der vorigen Lösung, die weiteren Krystalle aber und ebenso alle Krystallisationen von Nr. 20, 21, 22 ausserhalb der ersten durch freiwilliges Verdunsten der Lösung in offenem Gefäss bei 15°. Da das Verhältnis $\frac{FeCl_3}{NH_4Cl}$ in den Krystallen viel kleiner ist, als in der Lösung, würde diese letzte Methode langsam den Eisengehalt der Lösung zunehmen machen.

Gleichwohl nimmt der Eisengehalt der Krystalle bei den nacheinander folgenden Ausscheidungen zuerst ab, bei einzelnen später wieder zu. Die nämliche Ungleichmässigkeit zeigte sich bei den anderen Versuchsreihen.

Ich weiss bis jetzt keinen Grund für dieses sonderbare Verhalten anzugeben. So lange aber nicht erklärt ist, warum fast immer die ersten Krystallisationen die eisenreichsten sind, bleibt auch unsicher, ob eben diese betrachtet werden müssen als im definitiven Gleichgewicht mit der betreffenden Lösung stehend.

Daher ist jede weitere Spekulation über die numerischen Verhältnisse zwischen Eisengehalt der Lösung und der Mischkrystalle verfrüht.

Es erübrigt nun noch, die beiden Fragen zu erledigen, welcher Bestandteil tritt mit dem Salmiak in den Mischkrystallen zusammen, und liegt dabei ein Fall von Isomorphie vor?

Lehmann[1]) leitet aus der Übereinstimmung des Dichroïsmus der Mischkrystalle und des Doppelsalzes ab, dass es gerade diese Doppelverbindung ist, welche mit dem Salmiak zusammen krystallisiert. Diese Vermutung wird durch die jetzigen Versuche nicht bestätigt. Zuerst wäre es ganz unwahrscheinlich, dass, wenn eine derartige Mischung stattfände, die gegenseitige Beimischung ausgeschlossen wäre. Dies ist aber der Fall, da zur Kurve *BC* von Anfang bis zum Ende nur reines Doppelsalz gehört, das in *C* plötzlich in Mischkrystalle mit 7·3% $FeCl_3$ sich umwandelt. Wäre Mischbarkeit vorhanden, dann sollte man erwarten, dass, wenn vielleicht in geringem Masse, der Salmiakgehalt in den Krystallen auch bereits von *B* bis *C* zunimmt, um sich da plötzlich

[1]) Molekularphysik 1, 428.

zu vergrössern. Weiter wird diese Hypothese ausgeschlossen durch die Bestimmung des Wassergehalts der Mischkrystalle (siehe unten).

Ein Fall, analog Retgers Beispiele von isoliertem Doppelsalz neben isodimorpher Mischung der beiden Komponenten, liegt hier auch nicht vor. Zur Kurve AB gehören nur Krystalle von reinem $Fe_2Cl_6.12H_2O$. Mikrochemische Prüfung der gelben Krystalle von Versuch 3, welche mehr als vier Monate bei wechselnder Temperatur neben Doppelsalz in der Lösung gelegen hatten, konnte darin keinen Salmiak mittelst Platinchlorid anweisen.

Dieser Umstand macht es nun umgekehrt unwahrscheinlich, dass in den Mischkrystallen, welche zur Kurve CD gehören, $Fe_2Cl_6.12H_2O$ der beigemengte Bestandteil sei.

Um diese Frage womöglich zu erledigen, habe ich versucht zu bestimmen, ob und wieviel Wasser in den Mischkrystallen vorhanden ist. Dazu wurden Mischkrystalle gewählt, welche reich an Chloreisen waren, weil darin der Wassergehalt, bezogen auf das Gewicht der Krystalle, am grössten sein wird. Um den Fehler der indirekten Wasserbestimmung so klein wie möglich zu machen, wurden die Lösungen der Krystalle durch Wägung in zwei Teile getrennt zur Bestimmung des Eisengehalts als Fe_2O_3 und des Chlorgehalts mittelst Titrierung.

Es wurde gefunden:

Gewicht der Krystalle	$FeCl_3$	NH_4Cl	H_2O	Mol. $FeCl_3$	Mol. H_2O	Verhältnis
1070·0 mg	78·0	956·4	35·6	0·48	1·98	1 : 4·1
2601·3 „	160·9	2369·6	70·8	0·991	3·93	1 : 3·97

Bei einem Gehalt von 7·29 und 6·19 % Eisenchlorid wäre dieser in den Krystallen also anwesend als $FeCl_3 \cdot 4H_2O$ oder $Fe_2Cl_6 \cdot 8H_2O$. Ein solches Hydrat ist nun aber nicht bekannt. Die systematische Untersuchung des Verhaltens zwischen Eisenchlorid und Wasser hat mir gezeigt[1]), dass die Reihenfolge der Hydrate ist:

$$Fe_2Cl_6 \text{ mit } 12H_2O,\ 7H_2O,\ 5H_2O,\ 4H_2O.$$

Bei 15° ist neben reiner Lösung nur das erstgenannte stabil. Hinzufügung fremder Körper kann aber die Stabilitätsgrenze verschieben, und der gewöhnliche Fall wird sein, dass diese Grenze erniedrigt wird. Nun ist für $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$ die untere Stabilitätsgrenze 27°. Sie konnte also durch den Salmiakgehalt der Lösung vielleicht bis auf 11° und weiter erniedrigt worden sein, und dadurch die Möglichkeit geschaffen werden, dass dieses Hydrat in den Mischkrystallen auftrat.

[1]) Siehe eine Abhandlung, die bald folgen wird.

Die Wasserbestimmung führt wohl auf $8 H_2O$, aber eine Unsicherheit von $1 H_2O$ in dieser indirekten Bestimmung ist nicht ganz unmöglich[1]).

Mit diesem Ergebnis ist jedoch die wahre Natur der Mischkrystalle bei weitem noch nicht klar gelegt. Das Hydrat $Fe_2Cl_6 \cdot 7 H_2O$ ist monoklin, und zeigt im polarisierten Lichte sehr stark die nämlichen Erscheinungen, welche Lehmann für die Mischkrystalle beschrieben hat (Lehrb. I, 427), speziell einen äusserst starken Dichroïsmus. Es lag also auf der Hand eine Einlagerung dieser an und für sich doppelbrechenden Substanz zwischen den regulären Salmiakteilchen anzunehmen, gerade wie es früher Lehmann und Retgers in seiner jüngsten Abhandlung[2]) vorschlugen, ohne genaue Kenntnis vom beigemengten Bestandteile zu haben.

Nach dieser Auffassung würden diese Mischkrystalle eine besondere Kategorie bilden, die mit dem Isomorphismus nichts zu schaffen hätte.

Doch giebt es Beobachtungen, welche diesen Schluss noch voreilig erscheinen lassen. Alle Krystallisationen, welche ich bei meinen Löslichkeitsbestimmungen erhielt, wurden mikroskopisch untersucht. Es zeigten sich fast alle Krystalle, sowohl mit kleinerem als grösserem Eisengehalt, einfach brechend. Nur wenige Ausnahmen zeigten Doppelbrechung. Wie ich erinnern will, waren alle diese Krystalle sehr langsam bei 15° entstanden.

Unterm Mikroskope erhält man dagegen beim Zusammenbringen der Komponenten fast ausnahmslos mehr oder wenig doppelbrechende Mischkrystalle. Lässt man diese jedoch längere Zeit bei Zimmertemperatur liegen, sowohl trocken als in ihrer Mutterlauge, so verlieren sie langsam die Doppelbrechung, und nach einigen Tagen ist diese nicht mehr wahrnehmbar. Hierbei tritt nur unbedeutende Trübung auf. Erwärmt man sie, so verlieren sie die Doppelbrechung sehr schnell. Diese Thatsachen, welche Lehmann und Retgers nicht bekannt gewesen scheinen, wären nun sehr gezwungen übereinzubringen mit der Annahme

---

[1]) Bei der Analyse von 1 g entspricht 1 Mol. H_2O auf Fe_2Cl_6 nur $\pm$ 4 mg, bei 2 g mit $\pm$ 8 mg. Da nun die eisenreichen Mischkrystalle noch ein wenig hygroskopisch sind, das Titer der Silberlösung sowohl wie die Titrierung eine kleine Ungenauigkeit zulassen, kommen alle diese kleinen Fehler auf Rechnung des Wassergehalts. Kleine Ungenauigkeit in der Eisenbestimmung ist fast ohne Einfluss, da $\frac{FeCl_3}{3} = 54{\cdot}1$ und $NH_4Cl = 53{\cdot}5$ ist. Den Fehler des Titers und der Titrierung schätze ich nicht grösser, als 1·5 mg; daher übt die Hygroskopizität wohl den grössten Einfluss aus.

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 385. 1892.

einer Einlagerung eines doppelbrechenden Eisenchloridhydrates. Dann müsste man sich vorstellen, dass bei Erwärmung und nachher folgender Abkühlung die ursprünglich eingelagerten Krystalle geschmolzen [1]) wären und nachher in so regelloser Orientierung sich wieder zwischen den Salmiakpartikeln abgesetzt hätten, dass dadurch der doppelbrechende Charakter des ganzen Mischkrystalles verschwand. Für dergleichen Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur wäre aber keine Erklärung möglich.

Diese Thatsachen könnten dagegen einfach erklärt werden durch die Annahme, dass die optischen Anomalien inneren Spannungen zuzuschreiben wären. Lehmann hat die Meinung geäussert, dass diesem Umstande wenigstens zum Teil die Doppelbrechung zugeschrieben werden könnte. Retgers teilt diese Meinung, äussert sich aber zugleich sehr entschieden, dass die optische Anomalie viel zu stark ist, um allein durch Spannung erklärt werden zu können. Hiergegenüber stellt sich aber die Beobachtung, dass unterm Mikroskope zuweilen Mischkrystalle entstehen, deren vier Sektoren nicht in einem Punkte zusammenkommen, sondern in den Ecken eines Viereckes; in welchem Falle die Substanz des Viereckes sich isotrop verhält. Nun ist es fast undenkbar, dass, wenn in den Mischkrystallen ein anisotropes zweiaxiges Hydrat eingelagert wäre, dieses im Mittelfelde gerade so gelegen wäre, dass die Lichtstrahlen in der Richtung einer ihrer optischen Axen durchgingen.

Wollte man nun, um den genannten Schwierigkeiten auszuweichen, annehmen, dass bei endgültigem Gleichgewicht der Mischkrystalle das Eisenchloridhydrat als isotroper Bestandteil anwesend ist, so müsste entweder vom $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$ noch eine reguläre Modifikation bestehen, welche bis jetzt nicht im freien Zustande bekannt ist, oder vielleicht noch eine reguläre Verbindung mit $8H_2O$ existenzfähig sein, welche ebenfalls noch nicht aufgefunden ist.

Die Doppelbrechung der anfänglich geformten Mischkrystalle wäre dann entweder durch innere Spannung zu erklären, oder durch die Annahme, dass zuerst die monokline Form des $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$, nach einiger Zeit die reguläre Modifikation auftritt.

Die Beobachtungen über den optischen Charakter der Krystalle sowohl als die daran geknüpften Betrachtungen, verdanke ich Herrn Dr. Schroeder van der Kolk, Assistent am hiesigen Mineralogischen Kabinett, der die Güte hatte, sich für diese Fragen zu interessieren.

[1]) Schmelzpunkt des $Fe_2Cl_6 . 7H_2O : 32^{0}{\cdot}5$.

Bleibt also über die wahre Art der Mischkrystalle einige Unsicherheit, der Zusammenhang der Gleichgewichtserscheinungen ist durch obige Untersuchung vollkommen klar gelegt.

Die Isotherme für 15° besteht aus drei Kurven, von welchen sich je zwei und zwei schneiden. Die mittlere Kurve gehört zum Doppelsalz. Eine aufeinander folgende Reihe von Lösungen, womit es im Gleichgewicht sein kann, ist hier zum ersten Male etwas eingehend studiert. Der Eisengehalt nimmt ziemlich regelmässig ab, wenn der Salmiakgehalt zunimmt. Wenn man die Anzahl Moleküle NH_4Cl durch a, diejenige von $FeCl_3$ durch b ausdrückt, so folgt aus den Versuchen 3 bis 10, dass ziemlich genau:

$$\frac{1}{2}a + b = \text{konstant} = \pm 10{\cdot}3.$$

Danach verdrängt so ungefähr ein Molekül NH_4Cl ein Molekül Fe_2Cl_6 aus der Lösung. Dies ist jedoch nur eine empirische Regel. Das Gesetz des Gleichgewichts zwischen Doppelsalz und Lösung ist ohne Kenntnis der Menge der Moleküle und ihrer Zersetzungsprodukte in der Lösung nicht näher zu diskutieren.

Die erste Kurve AB giebt die Lösungen an, welche mit dem bei 15° beständigen Hydrat der einen Komponenten (Fe_2Cl_6) des Doppelsalzes im Gleichgewicht sein können, und schliesst bei einer bestimmten Konzentration an die zweite Kurve an. Die Lösung, welche diesem Punkte B entspricht, kann also bei 15° sowohl mit $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ als mit Doppelsalz bestehen. Alles dieses ist völlig analog mit dem Verhalten der anderen bis jetzt untersuchten Doppelsalze.

Die dritte Kurve dagegen, welche bei einem Salzpaare, das nur Doppelsalz, keine Mischkrystalle liefern kann, der zweiten Komponente oder ihrem bei 15° beständigen Hydrat entsprechen würde, giebt hier die Reihe von Lösungen an, welche mit Mischkrystallen im Gleichgewicht sein können, deren Zusammensetzung sich von C bis D ändert von einem Maximumgehalt an Eisenchlorid bis zu reinem Salmiak. Neben der Lösung des Punktes C können sowohl Doppelsalz als Mischkrystalle mit Eisenchloridmaximum bestehen.

Bei höherer oder niedriger Temperatur wird die Lage der drei Kurven und ihrer Schneidepunkte eine andere werden[1]). Wenn man alle diese Isothermen im Raum nach einer Temperaturachse ordnet,

[1]) Darauf weist folgende Beobachtung bereits hin. Die Lösung Nr. 13, welche bei 15° Mischkrystalle geliefert hatte, setzte bei 0° nachher Doppelsalz ab. Es leitet sich daraus ab, dass bei niedriger Temperatur der Punkt C verschoben wird nach niedrigerem Eisengehalt.

würden sie zu einer Figur führen, ähnlich derjenigen, durch welche Schreinemakers neulich[1]) das Verhalten des Salzpaares KJ und PbJ_2 gegenüber Wasser dargestellt hat. Die Bedeutung der Fläche I und der Kurve BB dieser Figur würde natürlich insoweit verschieden sein, als diese beide im jetzigen Fall Lösungen vorstellen werden, welche mit Mischkrystallen von wechselnder Zusammensetzung im Gleichgewicht sind. Diese Zusammensetzung kann nicht in der Figur ausgedrückt werden. Man könnte diesem Mangel abhelfen, indem man auf der Fläche I die Punkte, welche zu Mischkrystallen von der nämlichen Zusammensetzung gehören, durch Kurven verbindet. Dadurch käme zu gleicher Zeit zum Ausdruck, in welcher Weise der Maximumgehalt der Mischkrystalle, welche zur Kurve BB (Figur von Schreinemakers) gehören, mit der Temperatur sich ändert.

Fortgesetzte Untersuchung bei höheren und niedrigeren Temperaturen wäre sehr erwünscht, nachdem die Analyse gezeigt hat, dass in den Mischkrystallen nicht Fe_2Cl_6, sondern ein Hydrat mit $\pm 8H_2O$ enthalten ist.

Es muss also notwendig, auch in salmiakhaltenden Lösungen, sowohl bei Temperaturerhöhung als -erniedrigung, irgendwo eine Grenze auftreten, über welche hinaus weder dies Hydrat noch Mischkrystalle sich ausscheiden können. Man stösst dann auf die interessante Frage, ob jenseits dieser Grenze wieder reiner Salmiak als feste Phase auftritt, oder neue Mischkrystalle mit anderem Wassergehalt des Eisenchlorids möglich werden[2]).

Jedenfalls wird die Fläche II und die Kurve BB eine Richtungsänderung erfahren. Die Entscheidung, welcher Fall auftritt, wäre aber vom höchsten Interesse zur Erledigung der Frage, ob die Mischung auf Isomorphie beruht oder nicht — welche Frage ich unentschieden lassen musste.

3. Löslichkeitsisothermen für Salzpaare von verschiedenem Mischungstypus.

Wir sind jetzt imstande, die Form der Löslichkeitsisotherme für die verschiedenen Mischungstypen, welche Salzpaare[3]) aufweisen können,

---

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 74. 1892.

[2]) Vielleicht muss so die Beobachtung Genths erklärt werden, Journal für prakt. Chem. **71**, 165, dass bei 25°—40° die Krystalle des Doppelsalzes sich in orangegelbe nadelförmige Krystalle umwandeln.

[3]) Ich gebrauche diesen Ausdruck nur der Kürze wegen für alle Systeme von zwei festen Körpern.

im allgemeinen anzugeben. Setzen wir wieder den Gehalt der gesättigten Lösung an einem Bestandteil als Abscisse, den Gehalt am anderen als Ordinate an, so bekommen wir zuerst auf jeder Achse einen Punkt, der für die betreffende Temperatur die Zusammensetzung der gesättigten Lösung der einen oder anderen Komponente, oder ihres beständigen Hydrates darstellt.

Diese beiden Punkte werden nun durch eine oder mehrere Kurven verbunden sein, je nach dem Mischungstypus des Systems. Wir können dabei folgende Fälle unterscheiden:

Fall 1. Die Salze bilden weder Doppelsalz noch Mischkrystalle. Die beiden Endpunkte werden durch zwei Kurven verbunden, welche einander in einem Punkte schneiden, der die Lösung angiebt, welche mit beiden Komponenten im Gleichgewicht sein kann.

Fall 2. Die Salze bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen. Die beiden Endpunkte werden durch eine kontinuierliche Kurve verbunden sein.

Fall 3. Die Salze bilden Mischkrystalle mit einer Lücke in der Reihe. Die Endpunkte werden durch zwei Kurven verbunden sein, welche einander in einem Punkte schneiden, der die Lösung angiebt, welche mit den beiden Grenzmischkrystallen im Gleichgewicht ist. (Siehe diese Zeitschr. **8**, 534, 1891.)

Fall 4. Die Salze bilden nur Doppelsalz. Die Endpunkte sind verbunden durch drei Kurven, ähnlich Fig. 1, die beiden Endkurven gelten für die Komponenten oder ihre bezüglichen Hydrate, die Mittelkurve für das Doppelsalz als feste Phase. Die beiden Schneidepunkte geben die Lösungen, welche im Gleichgewicht sein können mit Doppelsalz und jeder der Komponenten (oder deren Hydrate).

Fall 5. Die Salze bilden Doppelsalz und Mischkrystalle an der einen Seite. Die Isotherme gleicht der vorigen. Nur entspricht der eine Schneidepunkt einer Lösung, welche mit Doppelsalz und der einen Komponente, der andere einer solchen, welche mit Doppelsalz und Mischkrystallen von Maximumgehalt an der ersten Komponente im Gleichgewicht ist. (Eisenchlorid und Salmiak.)

Fall 6. Die Salze bilden Doppelsalz und Mischkrystalle an beiden Seiten. Die Isotherme gleicht wiederum der vorigen. Nur bestehen jetzt in beiden Schneidepunkten Doppelsalz mit Mischkrystallen von Maximumgehalt an der ersten oder an der zweiten Komponente. (Hierzu werden die Beispiele von Retgers gehören, siehe Seite 145.)

Fall 7. Die Salze bilden ein Doppelsalz, das isomorph ist mit einer oder beiden Komponenten. Die Isotherme würde für den Fall, dass eine vollständige Mischungsreihe vorliegt, aus zwei Kurven bestehen. Das reine Doppelsalz würde nur bestehen können neben der Lösung, welche dem Schneidepunkte der Kurven entspricht, entweder allein (wenn es sich mit beiden Komponenten mischt), oder neben der einen Komponente, wenn es sich nur mit der anderen mischt. Es ist bis jetzt kein einziges gut konstatiertes Beispiel dieses Typus bekannt, und ich erachte ihre Möglichkeit für sehr fraglich.

Mit dieser Liste sind freilich die denkbaren Fälle noch nicht erschöpft. Die Abänderungen in der Isotherme lassen sich aber leicht vorhersehen. So würde das Auftreten eines zweiten Doppelsalzes[1]) oder einer zweiten Art Mischkrystalle neben Doppelsalz Anleitung geben, dass die Anzahl Kurven um eine vermehrt werden müsste.

Über die Richtung der einzelnen Kurven, es sei denn, dass sie zu einer Komponente, zu Mischkrystallen oder zu Doppelsalz gehören, lässt sich allgemein nur dies sagen: dass aus theoretischen Gründen bei schwerlöslichen Stoffen der Verlauf so sein sollte, dass je mehr der Gehalt des einen Bestandteils in der Lösung zunimmt, derjenige des anderen Bestandteils abnimmt.

Auch trifft diese Regel in mehreren Fällen zu; bei grösseren Konzentrationen werden die Abweichungen jedoch sehr gross. Die Untersuchungen Engel's geben dafür viele Beispiele bei der Löslichkeit der Chlorüre neben Salzsäure. Schreinemakers hat gleiches beobachtet bei der Löslichkeitskurve des Doppelsalzes von Jodblei-Jodkalium.

4. Änderung des Sättigungsgleichgewichts eines Salzgemisches durch fortwährenden Zusatz einer Komponente.

Bekanntlich hat zuerst Rüdorff hingewiesen auf den Unterschied, welchem man begegnet, wenn man von einem Salzgemische in wechselndem Verhältnisse eine gesättigte Lösung darstellen will — je nachdem zwischen beiden keine Verbindung besteht, oder Mischkrystalle oder Doppelsalz möglich sind. Man könnte diesen Unterschied so formulieren: im ersten Fall fand Verdrängung des einen Bestandteils in der Lösung durch den andern statt bis zu einer gewissen Grenze; im zweiten Fall schien diese Verdrängung bis ins unendliche zu gehen.

---

[1]) So beim System $CuCl_2$, KCl, H_2O, wobei zwischen 56° und 92° zwei Doppelsalze möglich sind, siehe Meyerhoffer: diese Ztschr. **5**, 97. Zwischen diesen Temperaturen existieren also zwei Mittelkurven, statt einer, wie im Fall 4.

Bezüglich Doppelsalze wurde dieses Ergebnis von mir[1]) derart korrigiert, dass dafür zwei Grenzlösungen bestehen, welche man erhält beim Überschuss der einen oder der anderen Komponente. Alle späteren Untersuchungen bestätigten dies.

In meiner Abhandlung über die Löslichkeit von Mischkrystallen[2]) habe ich vor kurzem gezeigt, dass die kontinuierliche Änderung der gesättigten Lösung auch da eine Grenze erlangen kann, sobald eine zweite Art Mischkrystalle auftritt mit anderem Mischungsverhältnis.

Die jetzige Abhandlung zeigt nun, dass überdies bei Doppelsalzen die eine Grenzlösung (oder beide) erreicht werden kann, wenn neben Doppelsalz Mischkrystalle, und bei Mischkrystallen, wenn neben diesen Doppelsalz auftritt. Alle diese Spezialfälle sind nur Folgen eines und desselben Gesetzes: dass die Zusammensetzung der Lösung zweier Bestandteile bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke sich kontinuierlich ändert mit Zusatz des einen oder des anderen Bestandteils, so lange eine und dieselbe feste Phase mit der Lösung in Berührung ist; aber einen Grenzwert erreicht, sobald durch vermehrten Zusatz einer Komponente eine zweite feste Phase sich bildet.

Nur kann man nicht sagen, dass die kontinuierliche Änderung der Lösung immer in einer Verdrängung des einen Bestandteils durch den zweiten zugesetzten besteht — da (siehe oben) mehrere Beispiele bereits bekannt sind, dass der Gehalt der Lösung am einen Bestandteil steigt, wenn der Gehalt am zweiten vermehrt wird.

Während nun in der obigen Formulierung das Verhalten der Lösungen zweier Bestandteile gegenüber jeder festen Phase für sich völlig enthalten ist, erübrigt es noch anzugeben, in welchen Fällen man beim fortgesetzten Zusatz einer Komponente von der einen Löslichkeitskurve auf die andere übergehen kann. Ein solcher Übergang ist bald möglich, bald nicht. Er ist nur dann möglich, wenn die feste Phase, deren Löslichkeitskurve durch Zusatz einer Komponente durchlaufen wurde, durch diese nämliche Komponente umgewandelt werden kann in die andere feste Phase, deren Löslichkeitskurve an die erstgenannte sich anschliesst. Solche Umsetzung ist daher nur möglich, wenn man von der Kurve einer Komponente auf diejenige eines Doppelsalzes, von einem Doppelsalze auf ein zweites, vom Doppelsalz auf Mischkrystalle, von Mischkrystallen auf Doppelsalz oder auf eine zweite Gattung Mischkrystalle übergeht. Solche Umsetzung ist nicht möglich,

---

[1]) Récueil **6**, 383 (1887) und diese Zeitschr. **2**, 521. 1888.

[2]) Diese Zeitschr. **8**, 513. 1891.

wenn man von einer Komponente auf die andere, oder vom Doppelsalz auf eine Komponente übergehen muss.

In allen Schneidepunkten der ersten Art wird daher die Zusammensetzung nur so lange konstant bleiben, bis durch fortgesetzten Zusatz der einen Komponente die völlige Umwandlung der ersten festen Phase in die zweite bewirkt ist. In allen Schneidepunkten der zweiten Art dagegen wird die Lösung ihre Zusammensetzung ungeändert beibehalten, wie gross auch der Zusatz der Komponente ist, eben weil diese sich neben der bereits vorhandenen festen Phase ausscheidet ohne sich damit umzusetzen.

Wendet man diese Erwägung an auf die verschiedenen Mischungstypen von Seite 159, so kommt man zu folgendem Resultat.

Ausgehend von der gesättigten Lösung einer Komponente und neben Überschuss dieser Komponente, wird man bei fortwährendem Zusatz der zweiten Komponente das eine Mal alle Kurven durchlaufen können, welche in der graphischen Darstellung die gesättigten Lösungen der zwei Komponenten verbinden; das andere Mal alle diese Kurven bis auf eine. Der erste Fall trifft zu bei den Mischungstypen 2, 3, 6; der letzte Fall trifft zu beim Mischungstypus 1, wobei nur eine von zwei Kurven, und beim Mischungstypus 4, wobei nur zwei der drei Kurven durchlaufen werden können, unabhängig davon, ob man mit der einen oder anderen gesättigten Lösung anfängt. Beim Mischungstypus 5 dagegen werden zwei der drei Kurven nur durchlaufen, wenn man ausgeht von der Komponente, die mit der anderen Mischkrystalle giebt (z. B. Salmiak). In umgekehrter Richtung können dagegen alle drei Kurven nacheinander durchlaufen werden, weil dann der Übergang vom Doppelsalz auf Mischkrystalle stattfindet. Beim Mischungstypus 7 würde man die beiden Kurven durchlaufen können, wenn das Doppelsalz sich mit beiden Komponenten mischte; anderenfalls nur, wenn man ausginge von der Komponente, mit der keine Mischung stattfindet.

Da obige Untersuchung auf eine Verschiedenheit hingewiesen hat im Verhalten der Salzpaare, welche nur Doppelsalz, und anderer, welche ausserdem Mischkrystalle liefern können, so muss fortan darauf geachtet werden, ob beim Zusatz einer Komponente zur gesättigten Doppelsalzlösung eine Grenzlösung erreicht wird, die nur eine Zeit lang oder fortwährend konstant bleibt. Im ersten Fall hat Umsetzung in Mischkrystalle stattgefunden. Wenn ihr Maximalgehalt am ersten Bestandteil sehr klein ist, muss vom zweiten sehr viel zugefügt werden, bevor die

Umwandlung vollzogen ist, und die Zusammensetzung der Lösung sich wieder mit erneutem Zusatz ändern kann.

Da fast alle Beispiele Rüdorff's nicht eingehend genug untersucht sind, bleibt also die Möglichkeit, dass darunter solche vorkommen, welche zum Mischungstypus 5 oder 6 gehören[1]).

Schlüsse.

Fassen wir den Inhalt dieser Abhandlung zusammen: Die Löslichkeit des Salzpaares Fe_2Cl_6 und NH_4Cl bei 15° wird ausgedrückt durch eine Isotherme, bestehend aus drei Kurven, welche sich je zwei und zwei schneiden.

Die erste Kurve giebt die Lösungen an, die im Gleichgewicht mit $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ sind und besteht zwischen den Grenzen:

$$\left.\begin{array}{l} 9{\cdot}30 \text{ bis } 9{\cdot}93 \text{ Mol. } FeCl_3 \\ \text{und } 0 \text{ „ } 1{\cdot}36 \text{ „ } H_4NCl \end{array}\right\} \text{auf 100 Mol. } H_2O.$$

Die zweite Kurve giebt die Zusammensetzungen der Lösungen im Gleichgewicht mit dem Doppelsalze $4NH_4Cl \cdot Fe_2Cl_6 \cdot 2H_2O$ an und besteht zwischen den Grenzen:

$$\left.\begin{array}{l} 9{\cdot}93 \text{ bis } 6{\cdot}8 \text{ Mol. } FeCl_3 \\ \text{und } 1{\cdot}36 \text{ „ } 7{\cdot}8 \text{ „ } H_4NCl \end{array}\right\} \text{auf 100 Mol. } H_2O.$$

Die dritte Kurve giebt die Lösungen an, welche neben Mischkrystallen bestehen können, deren Gehalt an Eisenchlorid von 7·3 bis 0 Prozent abnimmt, während die Lösung ihren Gehalt ändert:

$$\left.\begin{array}{l} \text{von } 6.8 \text{ bis } 0 \text{ Mol. } FeCl_3 \\ \text{und } 7{\cdot}8 \text{ „ } 11{\cdot}88 \text{ „ } NH_4Cl \end{array}\right\} \text{auf 100 Mol. } H_2O.$$

Die Lösung des ersten Schneidepunktes besteht also neben $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ und Doppelsalz; diejenige des zweiten Schneidepunktes neben Doppelsalz und Mischkrystallen mit Maximumeisengehalt.

[1]) Das einzige Beispiel, welches Rüdorff ausführlich untersucht hat, das Salzpaar Kupfer-Ammonsulfat, ist auch noch unsicher. Aus Rüdorffs Angaben geht scheinbar eine Änderung der Lösung hervor, auch nachdem Ammonsulfat im Überschuss anwesend war. Er kannte aber die Bedeutung der Grenzlösung des Doppelsalzes noch nicht, und daher scheint die Änderung kontinuierlich. Ostwald bemerkt (Lehrb. der allgem. Chemie, 2. Aufl., 1. Teil, 1078), dass er, diese Versuche im Jahre 1884 wiederholend, wohl eine Grenzlösung beim Überschuss von Ammonsulfat erlangt hatte, giebt aber auch ihre Zusammensetzung nicht an; der Vergleich mit Rüdorffs Angaben ist also unmöglich, und so bleibt unsicher, ob er den Zusatz von Ammonsulfat genug vergrössert hat, dass das Doppelsalz eventuell in Mischkrystalle hätte umgesetzt werden können.

Die Zusammensetzung der Lösungen in diesen Punkten ist unabhängig von der Menge der zwei festen Phasen. Während aber im ersten Schneidepunkt die Lösung durch Zusatz von Eisenchloridhydrat nicht weiter verändert wird, durch Zusatz von Salmiak nur so lange unverändert bleibt, bis das feste Eisenchlorid ganz in Doppelsalz umgewandelt ist — ist im zweiten Schneidepunkt sowohl durch Zusatz der einen wie der anderen Komponente ein Übergang von der einen auf die andere Kurve möglich, weil beide Komponenten die Umsetzung einer festen Phase in die andere bewirken können.

Die Doppelsalzkurve zeigt, dass das Doppelsalz nicht ohne Zersetzung löslich ist.

Die Mischkrystalle enthalten das Eisenchlorid als Fe_2Cl_6 mit 7 bis $8H_2O$; ob als isotrope oder als anisotrope Beimischung, ist unentschieden.

Ebenso ist das Verhältnis zwischen Eisengehalt der Lösung und der Mischkrystalle nicht genau bekannt, weil es bis jetzt unerklärte Schwankungen zeigt.

Die allgemeine Form der Löslichkeitsisotherme erwies sich wieder in Übereinstimmung mit der Gibbsschen Phasenregel und ermöglichte eine vollständige Übersicht zu geben von der Form der Löslichkeitsisothermen für die verschiedenen Mischungstypen, welche zwei feste Körper aufweisen können.

Diese Isothermen bestehen aus einer oder aus mehreren Kurven, welche sich zu zwei und zwei scharf schneiden.

Weiter wurde abgeleitet, wie bei den verschiedenen Mischungstypen die gemischten Lösungen sich ändern beim Zusatz der einen oder der anderen Komponente. Es zeigte sich, dass bald alle Kurven der Isotherme nacheinander durchlaufen werden können, bald nur bis auf eine. Letzterer Fall tritt ein, wenn man von der Kurve der einen Komponente auf die der anderen, oder von derjenigen einer Verbindung der zwei Komponenten auf die einer Komponente übergehen muss, — der erste Fall bei jeder anderen Reihenfolge der festen Phasen.

Anorg. chem. Laboratorium der Universität Leiden, Juni 1892.

Das Polarisations-Kolorimeter.

Von

Dr. **Hugo Krüss** in Hamburg.

(Mit 6 Textfiguren.)

Die kolorimetrischen Methoden erfreuen sich einer immer grösseren Verbreitung in der Chemie. Sie verdanken diese Verbreitung dem so überaus einfachen Prinzip, welches der Beobachtung und Berechnung zu Grunde liegt. Mit verhältnismässig kurzem Zeitaufwande lassen sich bei Anwendung eines Kolorimeters zur Bestimmung des Verhältnisses der Konzentrationen zweier Lösungen die Höhen der Flüssigkeitsschichten in den beiden Cylindern so einstellen, dass in dem gemeinschaftlichen Gesichtsfelde die gleiche Helligkeit vorhanden ist; dann findet zwischen den Konzentrationen und den Flüssigkeitshöhen bekanntlich die einfache Beziehung $c:c' = h':h$ statt.

Eine Verbesserung der an und für sich einfachen Methode kann also nur durch eine Förderung der Genauigkeit der Beobachtung herbeigeführt werden. In diesem Sinne bildet das Polarisations-Kolorimeter in der That eine Verbesserung. Es ist bereits bei G. und H. Krüss „Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse“ [1]) S. 16 ff. beschrieben worden, hat aber seither nicht nur durch zahlreiche Versuche seine Anwendungsfähigkeit bewiesen, sondern auch einige Verbesserungen in Bezug auf die Bequemlichkeit der Benutzung erfahren, so dass eine eingehende Mitteilung darüber jetzt wohl am Platze sein dürfte.

Wenn die beiden Cylinder des Kolorimeters eine verschiedene Anzahl von lichtabsorbierenden Molekeln enthalten, so wird die Helligkeit in den beiden Hälften des Gesichtfeldes eine verschiedene sein, es wird aber auch in gewissem Grade in beiden Hälften eine etwas verschiedene Färbung vorhanden sein, welche durch die auswählende Absorption der gefärbten Flüssigkeiten bedingt wird; es soll im nachfolgenden hierauf noch eingehender zurückgekommen werden. Bei den bisher üblichen gewöhnlichen Kolorimetern kommt dieser Farbenunterschied jedoch nur in geringem, häufig nur in verschwindendem Masse zur Geltung. Die Einrichtung

[1]) 1892 bei L. Voss in Hamburg erschienen.

des Polarisations-Kolorimeters zielt nun dahin, diesen Farbenunterschied zur grösseren Wirksamkeit zu bringen und dadurch bei der Einstellung zu dem Kriterium der gleichen Helligkeit dasjenige der gleichen Färbung hinzuzufügen. Dass dadurch die Genauigkeit der Einstellung erhöht werden wird, liegt auf der Hand.

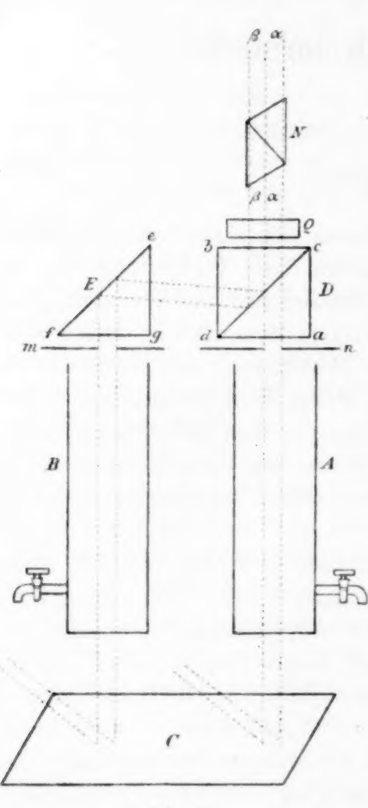


Fig. 1.

Die Anordnung des Polarisations-Kolorimeters ist nun die folgende, wie sie in Fig. 1 zunächst schematisch dargestellt ist.

Die Kolorimeter-Cylinder *A* und *B*, sowie der Spiegel *C* sind genau so angeordnet, wie bei dem Wolff'schen Kolorimeter, nur thut man gut, als reflektierende Fläche entweder eine matte Glasscheibe oder ein Stück weissen Papieres zu benutzen, da bei der Spiegelung an einer Glasfläche die Lichtstrahlen bereits teilweise polarisiert werden würden. An Stelle der Reflexionsprismen aus Glas befindet sich hier die von W. Grosse[1]) angegebene Kombination aus Kalkspatprismen. Das über dem Cylinder *A* befindliche Kalkspatprisma *D* ist ein sogenanntes Glan'sches Luftprisma, dessen beide Hälften in der Schnittlinie *cd* wieder aneinander gefügt sind. Nur sind hier nicht wie sonst nur die Ein- und Austrittsflächen *ad* und *cb* poliert, sondern auch die eine Seitenfläche *bd*. Durch eine vorgesetzte Blende *n* wird bewirkt, dass nur ein schmales, aus dem Cylinder *A* kommendes Lichtbündel das Prisma *D* durchsetzt. In diesem Lichtbündel werden an der Schnittfläche *cd* die ordentlichen Strahlen total reflektiert, so dass nur die ausserordentlichen in dem austretenden Bündel *α* enthalten sind.

Über dem zweiten Cylinder *D* befindet sich ein halbes Kalkspatprisma *E* von demselben Winkel wie das Prisma *D*. Die drei Flächen

[1]) W. Grosse, Die gebräuchlichen Polarisationsprismen. Clausthal, 1887.

desselben *fg*, *fe* und *eg* sind poliert. Die durch die Blende *m* in dieses Prisma eintretenden Strahlen erleiden an der Fläche *ef* eine Polarisation, indem die ordentlichen Strahlen total reflektiert werden, während die ausserordentlichen Strahlen durch das Prisma hindurchgehen. Das reflektierte Bündel ordentlicher Strahlen wird an der Fläche *cd* des Prismas *D* nochmals reflektiert und tritt sodann unmittelbar neben dem Bündel α als Bündel β aus.

In den Gang der Strahlenbündel α und β ist dann eine sogenannte Quarzdoppelplatte *Q* von 3·75 mm Dicke eingeschaltet, dieselbe besteht in der einen Hälfte aus rechtsdrehendem, in der anderen aus linksdrehendem Quarz und ist so angebracht, dass die Trennungslinie dieser beiden Hälften senkrecht zu der Trennungslinie zwischen den beiden Strahlenbündeln α und β steht. Dadurch wird das ganze Gesichtsfeld in vier quadratische Felder α_l und α_r, β_l und β_r (Fig. 2) eingeteilt.

β_l	α_l
β_r	α_r

Fig. 2.

Über dieser Quarzdoppelplatte findet sich endlich noch ein analysierendes Nicol'sches Prisma *N*; dasselbe ist um seine Axe drehbar, und seine Stellung kann an einem geteilten Kreise abgelesen werden.

Um nun die Wirksamkeit der getroffenen Vorrichtungen zu beurteilen, soll zunächst die Quarzdoppelplatte hinweggedacht werden. Man hat es dann in den Bündeln α und β einfach mit senkrecht zu einander polarisierten Strahlen zu thun. Es giebt infolgedessen eine Stellung des Nicols *N*, in welcher das ausserordentliche Bild verschwindet, und eine zweite, um 90° davon entfernte, in welcher dasselbe für das ausserordentliche der Fall ist. Werden diese beiden Stellungen mit 0° und 90° bezeichnet, so wird also bei Einstellung des Nicols auf 0° die Helligkeit des Strahlenbündels α gleich null sein, bei Einstellung auf 90° dagegen diejenige des Bündels β; in einer dazwischenliegenden Stellung werden beide Felder gleich hell erscheinen, und zwar wird dieses bei einer Einstellung des Nicols auf 45° stattfinden, falls die beiden Lichtbündel mit gleicher Helligkeit aus dem Prisma *D* austreten.

Es ändert sich nämlich bei Drehung des Nicols *A* um einen Winkel φ die Helligkeit des Lichtbündels α proportional dem Quadrate des Sinus dieses Drehungswinkels (die Helligkeit ist bei $0^0 = 0$, bei $90^0 = 1$), die Helligkeit des Bündels β dagegen proportional dem Quadrate des Kosinus (sie ist bei $0^0 = 1$, bei $90^0 = 0$).

Durch die in den Gang der Lichtstrahlen eingeschaltete Quarzdoppelplatte Q werden die Verhältnisse aber ganz andere.

Wenn ohne Benutzung der Quarzplatte der Nicol so eingestellt war (auf 0°), dass die ausserordentlichen Strahlen α vernichtet werden, so wird nach Einschaltung der Quarzplatte bei Benutzung homogenen Lichtes nicht mehr Dunkelheit in dem dem Büschel α entsprechenden Teile des Gesichtsfeldes herrschen infolge der Drehung der Polarisationsebene durch die Quarzplatte. Für die eine Hälfte der Quarzplatte müsste der Nicol in die eine, für die andere Hälfte in die entgegengesetzte Richtung um einen bestimmten Winkel gedacht werden.

Betrachten wir zunächst die Wirkung der einen Hälfte der Quarzplatte, sei es die rechtsdrehende allein, so wissen wir, dass die Drehung der Polarisationsebene für die verschieden brechbaren Strahlen eine verschiedene ist, dass also der Nicol für Strahlen von verschiedener Wellenlänge um verschiedene Winkel aus der Nullstellung gedreht werden muss, um ein Verlöschen des Büschels α zu bewirken. Es seien hier die häufig gebrauchten Ergebnisse der genauen Messungen der Drehung der Polarisationsebene für die den Fraunhoferschen Linien entsprechenden Wellenlängen, wie sie Stefan [1]) erhielt, angeführt, dieselben beziehen sich auf die Dicke der Quarzplatte von 1 mm, jedoch sind gleich die Drehungswinkel für eine Dicke der Quarzplatte von 3·75 mm hinzugefügt unter Berücksichtigung des Gesetzes, dass die Grösse der Drehung der Polarisationsebene proportional der Dicke der durchlaufenen Schicht ist:

Strahl	Wellenlänge	Drehungswinkel für 1 mm Dicke	Drehungswinkel für 3·75 mm Dicke
B	0·0006871	15°·55	58°·31
C	6560	17°·22	64°·57
D	5880	21°·67	81°·24
E	5269	27°·46	102°·98
F	4860	32°·69	122°·59
G	4309	42°·37	158°·89
H	3967	50°·98	191°·17

Wird kein homogenes, sondern weisses Licht benutzt, so wird also bei keiner Stellung des Nicols Dunkelheit eintreten, aber das Feld immer gefärbt erscheinen, weil bei jeglicher Stellung nur das Licht einer bestimmten Wellenlänge vollständig ausgelöscht wird und die übrigen Teile des Spektrums zu der Mischfarbe beitragen nach dem Verhältnis ihrer ursprünglichen Intensität multipliziert mit dem Sinusquadrat des Unterschiedes $(x - \varphi)$ zwischen dem für jede Stelle des Spektrums gültigen Drehungswinkel und der Stellung des Nicols.

[1]) Pogg. Ann. **122**, 631.

Die Wirkung derselben rechtsdrehenden Quarzplatte auf das ordentlich polarisierte Strahlenbüschel β erhält man in analoger Weise durch Multiplikation der Anfangshelligkeit mit dem Kosinusquadrat des soeben bezeichneten Winkels $(x - \varphi)$. Denn was ohne Quarzplatte für die beiden senkrecht zu einander polarisierten α und β weissen Lichtes gilt, das gilt mit Quarzplatte für Strahlen jeder einzelnen Wellenlänge, da ja immer $\sin^2\varphi + \cos^2\varphi = 1$ sein muss. Daraus ergiebt sich ohne weiteres, dass bei Anwendung von ursprünglich weissem Lichte die Farben in den Feldern α und β zu einander komplementär gefärbt sein müssen.

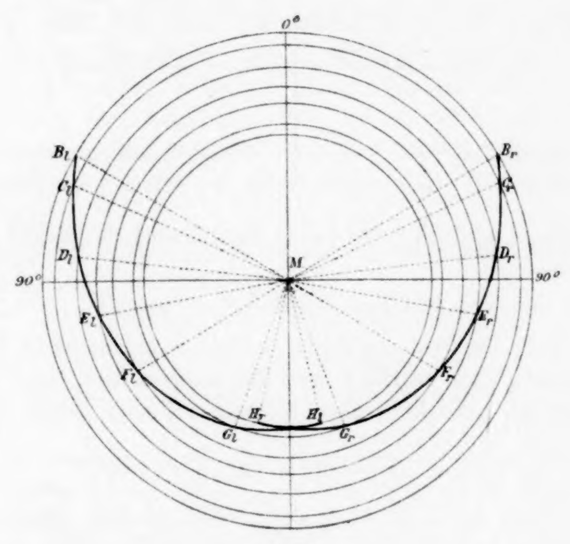


Fig. 3.

Die andere Hälfte der Quarzplatte ist linksdrehend. Hier würden also dieselben Grössen der Drehungswinkel in Betracht kommen wie bei der rechtsdrehenden Platte von derselben Dicke, aber mit dem negativen Vorzeichen versehen. Auch die Berechnung der Helligkeit von Strahlen jeder Wellenlänge würde sich ebenso aus der Differenz des Drehungswinkels x und der Einstellung des Nicols φ ergeben; der Umstand, dass diese Differenz hier bei positivem φ negativ wird, hat keinen Einfluss auf das Resultat, weil dieses das Quadrat des Sinus beziehungsweise des Kosinus dieser Differenz enthält.

Fig. 3 veranschaulicht die besprochenen Verhältnisse. Um den Mittelpunkt M sind sieben Kreise gezogen, deren Radien sich wie die

Wellenlängen der Fraunhoferschen Linie $B, C..H$ verhalten. Auf jedem Kreise ist der der betreffenden Farbe entsprechende Drehungswinkel aufgetragen, so dass die Kurve $B_r H_r$ die Auslöschungskurve für den rechtsdrehenden Teil der Quarzplatte, die Kurve $B_l H_l$ dieselbe für den linksdrehenden Teil darstellt.

Die Helligkeit in den vier Feldern, in welchen das Gesichtsfeld geteilt erscheint, ist nun, wenn man unter i die ursprüngliche Helligkeit, mit welcher die Strahlen in die Quarzplatte eintreten, bezeichnet:

β_l: $\Sigma\, i \cos^2(-x-\varphi)$	α_l: $\Sigma\, i \sin^2(-x-\varphi)$
β_r: $\Sigma\, i \cos^2(x-\varphi)$	α_r: $\Sigma\, i \sin^2(x-\varphi)$

Die Summen sind über die ganze Ausdehnung des sichtbaren Spektrums zu nehmen.

Hieraus folgen unmittelbar folgende Beziehungen.

Es haben in den beiden Feldern α_l und α_r, welche durch die ausserordentlich polarisierten Strahlen gebildet werden, alle Teile des Spektrums die gleiche Helligkeit, also die beiden Felder genau die gleiche Färbung, wenn

$$\Sigma\, i \sin^2(-x-\varphi) = \Sigma\, i \sin^2(x-\varphi)$$

ist. Das ist aber der Fall, wenn der Nicol auf Null (oder auf 180°) eingestellt ist, da ja $\sin^2(-x) = \sin^2 x$ ist. In derselben Stellung des Nicols sind aber auch die beiden linken Felder β_l und β_r der ordentlich polarisierten Strahlen gleich gefärbt, denn ebenso ist $\cos^2(-x) = \cos^2 x$. Dieses Ergebnis lässt sich auch bereits aus der Figur 3 ersehen, da die beiden Auslöschungskurven $B_r H_r$ und $B_l H_l$ symmetrisch zu der Nullaxe verlaufen.

In dieser Stellung des Nicols hat in den beiden Feldern α_l und α_r diejenige Strahlengattung die grösste Helligkeit, für welche $x = 90°$ $(\sin x = 1)$ ist. Das trifft, wie aus Figur 3 zu entnehmen ist, für eine Stelle des Spektrums zwischen D und E, für eine Wellenlänge von etwa 0·00055 zu. Infolgedessen erhellt ohne weitere Rechnung, dass die Farbe dieser beiden Felder eine gelbliche sein muss (Jaune moyenne nach Biot). In den Feldern β_l und β_r wirken dagegen diejenigen

Strahlen am meisten auf den Charakter der resultierenden Mischfarbe, für welche $x = 0^0$ ($\cos x = 1$) ist, das sind also die Teile des Spektrums zwischen den Fraunhoferschen Linien G und H. Man wird also diese beiden Felder in einem violetten Farbenton erblicken. Bei der Dicke der Quarzplatte von 3·75 mm, welche der Figur 3 zu Grunde liegt, wird nun bei geringer Drehung des Nicols der Unterschied in der Färbung der beiden Felder β_l und β_r, in denen die Farbenänderung ja in entgegengesetztem Sinne verläuft, ein ganz auffallender werden, da, wie ersichtlich, man bei der einen Auslöschungskurve an das Ende des Spektrums nach H, bei der andern weiter nach G hin gelangt. In dem einen Felde schlägt deshalb die Farbe ins Rötliche um, während das andere Feld mehr blau wird. Diese Empfindlichkeit in der Stellung des Nicols macht bekanntlich diese „teinte de passage" oder „teinte sensible", die „Übergangsfarbe" zu einem wichtigen Hilfsmittel bei der Bestimmuug von Drehungswinkeln in der Saccharimetrie; es ist das Verdienst Biots[1]) und Soleils[2]), die Dicke der Quarzdoppelplatte mit Absichtlichkeit so gewählt zu haben, dass diese Wirkung in die Erscheinung tritt.

Ebenso findet Gleichheit je zweier untereinander liegender Felder statt, wenn $\varphi = 90^0$ ist, denn

$$\sin^2(90 + x) = \sin^2(90 - x)$$
$$\text{und } \cos^2(90 + x) = \cos^2(90 - x),$$

nur erscheinen dann die Felder α_l und α_r violett, die Felder β_l und β_r dagegen gelb.

Aus den Ausdrücken für die Helligkeit der Strahlengattungen in den vier Feldern ergiebt sich aber noch eine dritte Möglichkeit der gleichen Färbung von je zwei Feldern, und zwar der diagonal zu einander liegenden Felder α_l und β_r, sowie β_l und α_r. Dieser Fall tritt ein, wenn

$$\sin(-x - \varphi) = \cos(x - \varphi)$$
$$\text{und } \cos(-x - \varphi) = \sin(x - \varphi) \text{ ist.}$$

Solches trifft gleichzeitig bei einer Nicolstellung zu, bei welcher $\varphi = 45^0$ ist, denn es ist

$$\sin(-x - 45) = \cos(x - 45) \text{ oder } \sin(45 + x) = -\cos(45 - x)$$
$$\text{und } \cos(-x - 45) = \sin(x - 45) \quad \text{„} \quad -\cos(x + 45) = \sin(x - 45).$$

Es lässt sich nun für jegliche Stellung des Nicols mit Leichtigkeit die Intensitätskurve des Spektrums in jedem der vier Felder berechnen.

---

[1]) Mém. de l'Acad. **2**, 41. 1818.

[2]) Compt. rend. **24**, 973 (1847); **26**, 162 (1848); **31**, 248 (1850).

Dabei würde man für i die den einzelnen Strahlen entsprechenden Werte zu setzen haben, wie sie z. B. von Vierordt ermittelt worden sind[1]):

	B	C	D	E	F	G	H
$i =$	0·022	0·128	0·78	0·37	0·128	0·008	0·007

Eine mit diesen Werten als Ordinaten über den Wellenlängen als Abscissen gezeichnete Kurve würde also derjenigen Helligkeitsverteilung im Spektrum entsprechen, welche als „Weiss“ bezeichnet wird. Um für eine bestimmte Nicolstellung die entsprechenden Werte in jedem der vier Felder zu erhalten, sind die Werte von i mit den entsprechenden Koëffizienten zu versehen. Will man aber aus diesen Zahlen gleich einen Anhalt für die Gesamtfarbe gewinnen, so erhält man solchen aus der Grösse der Koëffizienten direkt, da ja, wenn alle Koëffizienten für die verschiedenen Farben gleich der Einheit sind, reines Weiss resultieren würde.

In der nachfolgenden Tabelle sind diese Koëffizienten für die Nicolstellungen 0, $22\frac{1}{2}$, 45, $67\frac{1}{2}$ und 90 Grad zusammengestellt für die vier Felder und darunter die Gesamtfarbe, in welcher jedes Feld erscheint. Die letztere ergiebt sich annähernd durch die Untersuchung, welcher Farbe der grösste Koëffizient entspricht. Eine genauere Bestimmung der Farbe würde sich durch Schwerpunktskonstruktionen mit Hilfe des Newtonschen Farbenkreises erzielen lassen; eine solche Untersuchung ist von Biot[2]) mit stets zutreffendem Ergebnis durchgeführt, sie würde aber für den vorliegenden Zweck keine weitere Klarheit bringen.

In Bezug auf die Gesamtfarbe ergeben sich aus dieser Tabelle folgende Beziehungen zwischen den einzelnen Feldern:

Einstellung des Nicols:	
0°	$\left.\begin{array}{l}\beta_l = \beta_r\\ \alpha_l = \alpha_r\end{array}\right\}$ β_l komplementär zu α_l β_r „ „ α_r
$22\frac{1}{2}$°	β_l komplementär zu α_l β_r „ „ α_r
45°	$\left.\begin{array}{l}\beta_l = \alpha_r\\ \beta_r = \alpha_l\end{array}\right\}$ β_l komplementär zu α_l β_r „ „ α_r
$67\frac{1}{2}$°	β_l komplementär zu α_l β_r „ „ α_r
90°	$\left.\begin{array}{l}\beta_l = \beta_r\\ \alpha_l = \alpha_r\end{array}\right\}$ β_l komplementär zu α_l β_r „ „ α_r

[1]) Pogg. Ann. **137**, 200. 1869.

[2]) Compt. rend. **22**, 92. 1846.

Feld β_l:
Stellung des Nicols.

	0°	22½°	45°	67½°	90°
B	0·28	0·03	0·05	0·34	0·72
C	0·18	0·00	0·11	0·45	0·82
D	0·02	0·06	0·35	0·73	0·98
E	0·05	0·34	0·72	0·97	0·95
F	0·29	0·67	0·95	0·99	0·71
G	0·87	1·00	0·84	0·39	0·13
H	0·96	0·69	0·31	0·03	0·04
Gesamt-farbe	purpur-violett	blau	hell-blau	hell-grün	stroh-gelb

Feld α_l:
Stellung des Nicols.

	0°	22½°	45°	67½°	90°
B	0·72	0·97	0·95	0·66	0·28
C	0·82	1·00	0·89	0·55	0·18
D	0·98	0·94	0·65	0·27	0·02
E	0·95	0·66	0·28	0·03	0·05
F	0·71	0·33	0·05	0·01	0·29
G	0·13	0·00	0·16	0·61	0·87
H	0·04	0·31	0·69	0·97	0·96
Gesamt-farbe	stroh-gelb	orange-gelb	orange	rot	purpur-violett

Feld β_r:
Stellung des Nicols.

	0°	22½°	45°	67½°	90°
B	0·28	0·66	0·95	0·97	0·72
C	0·18	0·55	0·89	1·00	0·82
D	0·02	0·27	0·65	0·94	0·98
E	0·05	0·03	0·28	0·66	0·95
F	0·29	0·01	0·05	0·33	0·71
G	0·87	0·61	0·16	0·00	0·13
H	0·96	0·97	0·69	0·31	0·00
Gesamt-farbe	purpur-violett	rot	orange	orange-gelb	stroh-gelb

Feld α_r:
Stellung des Nicols.

	0°	22½°	45°	67½°	90°
B	0·72	0·34	0·05	0·03	0·28
C	0·82	0·45	0·11	0·00	0·18
D	0·98	0·73	0·35	0·06	0·02
E	0·95	0·97	0·72	0·34	0·05
F	0·71	0·99	0·95	0·67	0·29
G	0·13	0·39	0·84	1·00	0·87
H	0·04	0·03	0·31	0·69	0·96
Gesamt-farbe	stroh-gelb	hell-grün	hell-blau	blau	purpur-violett

Bisher ist stets vorausgesetzt worden, dass das in dem optischen Teile des Polarisations-Kolorimeters zur Wirkung gelangende Licht weiss sei; in der kolorimetrischen quantitativen Analyse hat man es dagegen stets mit gefärbten Lösungen zu thun. Die hierbei auftretenden Farben werden nicht allein von den Drehungswinkeln der verschiedenfarbigen Strahlen in der Quarzplatte abhängen, sondern wesentlich von dem Absorptionsspektrum der betreffenden farbigen Lösung mit beeinflusst werden. Hierdurch kommen in dem Polarisationskolorimeter oft ganz eigentümliche Farben zur Wirkung.

Ein einfaches Beispiel wird darüber Klarheit schaffen. Es sei angenommen, dass beide Cylinder des Kolorimeters mit der gleichen Lösung von Kaliummonochromat gefüllt seien. Für eine Konzentration von 0·0361 g in 1 ccm lässt sich aus der Tabelle auf Seite 165 von G. und H. Krüss „Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse“ die Lichtstärke für die verschiedenen Spektralbezirke entnehmen. Es ergiebt sich diese Lichtstärke für die Spektralstellen:

B	0·993
C	0·988
D	0·959
E	0·864
F	0·019
G	0·000
H	0·000

Unter Zugrundelegung dieser Lichtstärken ist die folgende Tabelle zusammengestellt, welche die Färbung der vier Felder der Quarzplatte bei Füllung der Cylinder des Kolorimeters mit der angegebenen Kaliummonochromatlösung zeigt. Die Tabelle wurde erhalten durch Multiplikation der Lichtstärkenwerte für die einzelnen Spektrallinien mit den für weisses Licht gültigen Werten der Tabelle auf Seite 173.

β_l: Stellung des Nicols.

	0°	22½°	45°	67½°	90°
B	0·28	0·03	0·05	0·34	0·72
C	0·18	0·00	0·11	0·44	0·81
D	0·02	0·06	0·34	0·70	0·95
E	0·04	0·29	0·62	0·84	0·82
F	0·01	0·01	0·02	0·19	0·01
G	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
H	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
Gesamtfarbe	dunkelrot	dunkelgrün	moosgrün	hellgrün	grüngelb

α_l: Stellung des Nicols.

	0°	22½°	45°	67½°	90°
B	0·72	0·96	0·94	0·66	0·28
C	0·81	0·99	0·68	0·54	0·18
D	0·95	0·90	0·62	0·26	0·02
E	0·82	0·57	0·24	0·03	0·04
F	0·01	0·06	0·00	0·00	0·01
G	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
H	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
Gesamtfarbe	grüngelb	gelb	gelbrot	rotgelb	dunkelrot

β_r: Stellung des Nicols.

	0°	22½°	45°	67½°	90°
B	0·28	0·66	0·94	0·96	0·72
C	0·18	0·54	0·68	0·99	0·81
D	0·02	0·26	0·62	0·90	0·95
E	0·04	0·03	0·24	0·57	0·82
F	0·01	0·00	0·00	0·06	0·01
G	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
H	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
Gesamtfarbe	dunkelrot	rotgelb	gelbrot	gelb	grüngelb

α_r: Stellung des Nicols.

	0°	22½°	45°	67½°	90°
B	0·72	0·34	0·05	0·03	0·28
C	0·81	0·44	0·11	0·00	0·18
D	0·95	0·70	0·34	0·06	0·02
E	0·82	0·84	0·62	0·29	0·04
F	0·01	0·19	0·02	0·01	0·01
G	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
H	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
Gesamtfarbe	grüngelb	hellgrün	moosgrün	dunkelgrün	dunkelrot

Diese Tabelle zeigt naturgemäss, dass Strahlen von den Wellenlängen der Sonnenlinien *G* und *H* nicht zur Färbung beitragen, weil sie durch die absorbierende Lösung des Kaliummonochromates überhaupt nicht hindurchgelassen werden. Schon aus diesem Grunde

können komplementäre Färbungen je zweier Felder bei keiner Stellung des Nicols mehr vorkommen. Die möglichen Veränderungen der Farben können sich nur bewegen innerhalb der überhaupt durchgelassenen Teile des Spektrums. Es bleiben deshalb nur folgende Beziehungen:

Einstellung des Nicols:	
0°	$\beta_l = \beta_r$ $\alpha_l = \alpha_r$
45°	$\beta_l = \alpha_r$ $\beta_r = \alpha_l$
90°	$\beta_l = \beta_r$ $\alpha_l = \alpha_r$

Aus dem Vorangegangenen ergiebt sich unmittelbar, dass für die kolorimetrische Arbeit nur die Stellung des Nicols auf 45 Grad von Nutzen sein kann. Nur bei dieser Stellung hat man für den Fall, dass durch die beiden mit absorbierenden Lösungen gefüllten Cylinder dieselbe Lichtmenge hindurch gelassen wird, einander vollkommen gleich gefärbte und gleich helle Felder β und α, und zwar liegen die gleichen Felder immer diagonal zu einander (Fig. 4). Enthalten also die beiden Cylinder denselben Körper, aber in verschiedener Konzentration, so muss, um die bezeichneten Felder einander gleich zu machen, der konzentrierteren Lösung eine geringere Höhe, eine geringere Dicke der absorbierenden Schicht gegeben werden als der weniger konzentrierten, und das Kriterium für das richtige Verhältnis der beiden Flüssigkeitshöhen, welche umgekehrt proportional der Konzentrationen sind, ist die vollkommene Gleichheit dieser Felder in Bezug auf Helligkeit und Färbung. Beides tritt gleichzeitig ein, beides ist nicht erreicht, so lange das Verhältnis der Schichtendicken nicht das richtige ist. Dieses gleichzeitige Eintreten der beiden Merkmale — Helligkeit und Färbung — und die grosse Empfindlichkeit des normalen Auges für Farbenunterschiede ist die Ursache der grossen Überlegenheit des Polarisationskolorimeters über die mit unpolarisiertem Lichte arbeitenden Kolorimeter.

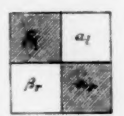


Fig. 4.

Vergegenwärtigen wir uns als Beispiel die numerischen Verhältnisse, wie sie beim Kaliummonochromat vorhanden sind.

Es sei in dem linksbefindlichen Cylinder die bisher betrachtete Lösung von 0·0361 g in 1 ccm gefüllt, in dem anderen Cylinder eine Lösung von der doppelten Konzentration 0·0722 g in 1 ccm. Die Flüssigkeitshöhe in beiden Cylindern sei die gleiche. Die durchgelassenen Lichtmengen sind:

	Konzentration	
	0·0361 g	0·0722 g
B	0·993	0·986
C	0·988	0·976
D	0·959	0·920
E	0·864	0·746
F	0·019	0·004
G	0·000	0·000
H	0·000	0·000

und die Farbenzusammensetzung in den vier Feldern des Polarisations-Kolorimeters ergiebt sich folgendermassen bei Einstellung des Nicols auf 45 Grad:

Feld β_l: $c = 0{\cdot}0361$ g.		Feld α_l: $c = 0{\cdot}0722$ g.	
B	0·050	*B*	0·937
C	0·109	*C*	0·673
D	0·336	*D*	0·598
E	0·622	*E*	0·209
F	0·016	*F*	0·000
G	0·000	*G*	0·000
H	0·000	*H*	0·000

Feld β_r:		Feld α_r:	
B	0·943	*B*	0·049
C	0·682	*C*	0·107
D	0·623	*D*	0·324
E	0·242	*E*	0·532
F	0·001	*F*	0·003
G	0·000	*G*	0·000
H	0·000	*H*	0·000

Die in der Diagonale liegenden Felder sind nicht mehr gleich gefärbt, während die Felder α_l und α_r im allgemeinen natürlich dunkler sind als β_r und β_l, treten in α_r die grünen Strahlen mehr hervor als in β_l, dagegen in α_l weniger als in β_r. Erst wenn die Höhe der Flüssigkeit im rechten Cylinder die Hälfte von derjenigen im linken Cylinder ist, wird die Färbung und die Helligkeit der diagonalliegenden Felder die gleiche sein.

Es möge hier als Beispiel ein mit Kaliummonochromat ausgeführter Versuch angeführt werden[1]).

[1]) G. und H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse. S. 41.

Normallösung 1 ccm = 0·0375 g K_2CrO_4.

Einstellung der		Hieraus berechneter Gehalt per ccm in Grammen
Normallösung	zu analysierende Lösung	
100	49·5	0·07575
	50·1	0.07485
	49·7	0·07545
Mittel	49·767	0·07535
Wirklicher Gehalt in analysierter Lösung		0·07500
Prozentische Versuchsfehler, ausgedrückt in Hunderteln der in Lösung befindlichen Substanz		0·26

Man erreicht also thatsächlich bei dem Arbeiten mit dem Quarzplatten-Polarisations-Kolorimeter einen hohen Grad von Genauigkeit. Die mitgeteilten Einstellungen wurden von einem wenig geübten Experimentator gemacht, sie würden also bei fortgesetzter Übung eine noch grössere Genauigkeit erzielen lassen. Diese ohne Ermüdung auch bei längerer Arbeit erreichbare Genauigkeit hat ihren Grund einmal in der Empfindlichkeit des Auges gegen geringe Färbungsunterschiede, dann aber ferner darin, dass bei Überschreiten der richtigen Einstellung die diagonalliegenden Felder sofort ihre Rolle wechseln, sowohl in Färbung als in Helligkeit. Die richtige Einstellung bildet einen Kreuzungspunkt der Farben- und Helligkeitskurven der diagonalen Felder, von welchen aus diese Kurven nach beiden Seiten hin divergieren. Die geringe Ermüdung erklärt sich dadurch, dass immer zwei verschiedene Farben zur Vergleichung verfügbar sind; ist das beobachtende Auge für die eine derselben ermüdet, so ist es trotzdem für die andern noch vollkommen frisch. Die näheren physiologischen Verhältnisse hier auszuführen, würde uns zu weit abbringen, sie sind ja auch bekannt genug.

Nachdem im vorstehenden die Theorie des Polarisations-Kolorimeters dargelegt wurde, sei nun die konstruktive Anordnung des Instrumentes erläutert. Dasselbe ist in Fig. 5 dargestellt.

Dies eiserne Gestell mit dem Spiegel C und dem die Masscylinder A und B tragenden Tische ist von selbst verständlich. Der Kasten K enthält die Polarisationsprismen D und E in der durch Fig. 1 bereits bekannten Anordnung, sowie die Quarzdoppelplatte Q. Senkrecht über der Mittellinie des Cylinders A trägt der Kasten K das Rohr R, welches durch eine Triebschraube t für verschiedene Augen so eingestellt werden kann, dass das vierfach geteilte Feld deutlich erscheint. In der oberen Hälfte des Rohres befindet sich das Nicol'sche Prisma N, welches mit

diesem oberen Rohrteile gedreht werden kann. Ein daran befestigter Zeiger Z bewegt sich über einem geteilten Halbkreise H, so dass die Stellung des Nicols daran abgelesen werden kann. Die Teilung hat in der Mitte den 0°-Strich und geht von diesem beiderseits bis 90°. In der Nullstellung müssen nach Seite 172 die beiden Felder β_l und β_r einander gleich gefärbt erscheinen und ebenso α_l und α_r; die beiden linken Felder β_l und β_r erscheinen in der empfindlichen blauvioletten „Übergangsfarbe" und bieten ein empfindliches Mittel dar zur Prüfung, ob die Stellung des Nicols N im Rohre R die richtige ist. Sollte solches nicht der Fall sein, so kann das Nicol'sche Prisma durch die Stellschraube s in geringem Masse gedreht und dadurch bewirkt werden, dass bei der Stellung des Zeigers auf 0° beide Felder β in der Übergangsfarbe erscheinen. Dasselbe findet dann auch für die Felder α bei 90° statt, und ferner sind dann bei 45° die in der Diagonale liegenden Felder einander gleich gefärbt und gleich hell, wenn die Helligkeit der die rechtsseitigen und die linksseitigen Felder erleuchtenden Strahlen die gleiche ist. Vor einem jeden Versuche muss letzteres erst untersucht, beziehungsweise herbeigeführt werden. Eine ungleiche Beleuchtung kann ihren Grund haben in dem verschiedenen Lichtverlust, welchen die Strahlen in den Kalkspatprismen D und E erleiden, sowie in der verschiedenen Intensität der durch den Spiegel C nach oben reflektierten Strahlen. Man wird solches sofort bemerken, wenn man den Nicol auf 45° stellt und nur die diagonalliegenden Felder miteinander vergleicht. Durch geringe Drehung **des ganzen Apparates** wird in allen Fällen leicht die gleiche Helligkeit hergestellt werden können.

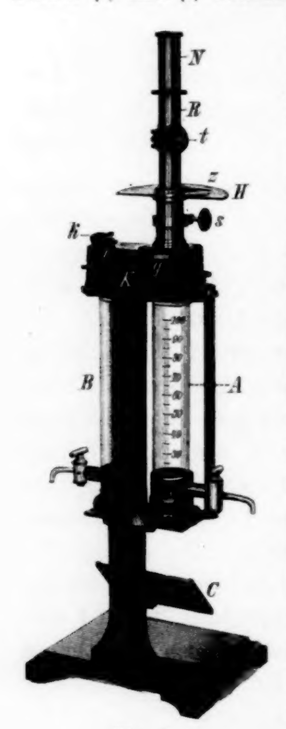


Fig. 5.

Das Polarisations-Kolorimeter wird in den meisten Fällen in der bisher beschriebenen Anordnung angewandt werden. Mit Leichtigkeit lassen sich aber einige Veränderungen treffen, welche eine veränderte Gebrauchsart herbeiführen. Zunächst kann der Schieber q herausgezogen werden. Er enthält die Quarzplatte Q, so dass die letztere durch Herausziehen des Schiebers q aus dem Gesichtsfelde entfernt werden kann. Es hört dann die Drehung der Polarisationsebene auf, beide

Felder α und β erscheinen bei Anwendung von weissem Lichte nicht mehr farbig und nicht mehr in je zwei Hälften getrennt, ihre Helligkeit ist nur abhängig von der Stellung des Nicols N; bei Stellung desselben auf 0° ist die Helligkeit des Strahlenbündels α gleich null, bei Stellung auf 90° diejenige des Strahlenbündels β, bei einer Einstellung auf 45° müssen beide Felder gleich hell sein. Auch wenn man mit der Quarzplatte arbeiten will, ist es nützlich von der gleichen Intensität beider Felder sich vor dem Versuch auch noch durch Beobachtung ohne Quarzplatte bei Stellung des Nicols auf 45° zu überzeugen.

Da nach Entfernung der Quarzplatte bei einer Einstellung des Nicols auf 45° beider Felder α und β gleich hell sind, so vertreten in diesem Falle die Polarisationsprismen D und E einfach die Stelle der gewöhnlichen Reflexionsprismen im Wolffschen Kolorimeter, und es kann bei dieser Zusammenstellung des Apparates mit demselben gerade so wie mit dem Wolffschen Kolorimeter gearbeitet werden, bei welchem sich die Konzentration c' der zu untersuchenden Lösung nach Einstellung der beiden Flüssigkeitshöhen h und h' auf gleiche Helligkeit aus der bekannten Konzentration c der Normallösung nach der Beziehung

$$c' = c\frac{h}{h'}$$

berechnet.

Nun bietet aber ausserdem das Nicolsche Prisma N selbst ein Mittel dar, durch seine Drehung das Verhältnis der Helligkeit der beiden Felder α und β zu verändern. Man kann demgemäss auch, anstatt aus demjenigen Cylinder, welcher die grösste Lichtabsorption verursacht, Flüssigkeit abzulassen, beide Cylinder bis zum 100-Strich füllen und nun das Nicolsche Prisma drehen, bis beide Felder gleich hell sind.

Die Berechnung der festzustellenden Konzentration c' gestaltet sich dann folgendermassen.

Wie bereits angeführt, ändert sich bei Drehung des Nicols N um den Winkel φ die Helligkeit des Lichtbündels α proportional dem Quadrate des Sinus dieses Drehungswinkels, die Helligkeit des Bündels β dagegen proportional dem Quadrate des Kosinus. Treten die beiden Bündel aus dem Prisma D mit gleicher Intensität aus, so verhalten sich die Helligkeiten der beiden Felder bei Einstellung des Nicols N auf einen Winkel φ

$$N_\alpha : N_\beta = \sin^2\varphi : \cos^2\varphi = \tan^2\varphi : 1.$$

Es seien nun die beiden Cylinder A und B mit den miteinander zu vergleichenden Lösungen gefüllt und auf den Tisch des Apparates

gebracht. Der Cylinder A enthalte eine Lösung von der Konzentration c bis zu einer Höhe h, der Cylinder B eine solche von der Konzentration c' bis zu einer Höhe h'. Wenn die Helligkeit ohne die eingeschaltenen Lösungen beiderseits die gleiche war, so verhält sich die Intensität der aus dem Cylinder A kommenden Strahlen zu derjenigen der aus dem Cylinder B austretenden wie

$$\frac{1}{ch} : \frac{1}{c'h'}.$$

Stellt man sodann durch entsprechende Drehung des Nicols N gleiche Helligkeit in den beiden Feldern her, und zwar durch die Einstellung auf den Winkel φ, so muss sein

$$\frac{\sin^2\varphi}{ch} = \frac{\cos^2\varphi}{c'h'}$$

oder

$$c' = c\frac{h}{h'}\tan^2\varphi.$$

Sind aber beide Cylinder bis zur gleichen Höhe, etwa bis zum 100-Strich, gefüllt, so dass $h' = h$ wird, so ergiebt sich die gesuchte Konzentration

$$c' = c \,.\, \tan^2\varphi,$$

also aus dem Produkte der bekannten Konzentration c der Normallösung und dem Quadrate der Tangente des Einstellungswinkels φ des Nicols N[1]).

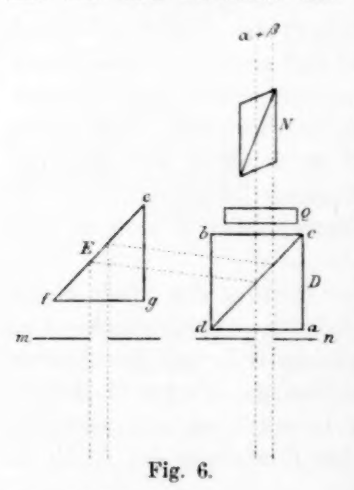


Fig. 6.

Eine zweite Veränderung in der Wirkungsweise des Polarisationskolorimeters kann durch eine weitere daran angebrachte Vorrichtung herbeigeführt werden. Mit dem Schieber k, Figur 5, ist das halbe Glansche Prisma E, welches über dem Cylinder B angebracht ist, verbunden. Dieser Schieber k kann senkrecht in die Höhe gezogen werden, bis er an die ebenfalls in Figur 5 sichtbare Justierschraube j anstösst. Der Weg, welchen die Strahlen dann nehmen, ist aus der schematischen Zeichnung Figur 6 ersichtlich.

[1]) In G. und H. Krüss, Kolorimetrie und Quantitäten-Spektralanalyse findet sich S. 169 eine Tabelle, aus welcher zu jenem Winkel φ die Grösse $\tan^2\varphi$, sowie für die Zehntel der Winkel die Proportionalteile entnommen werden können.

Der Weg des aus dem Cylinder A kommenden Strahlenbündels α erleidet keinerlei Veränderung. Die aus dem Cylinder B kommenden, an der Fläche ef des Halbprismas E reflektierten Strahlen treffen aber durch die Höherstellung des Prismas E die Schnittfläche cd des Prismas D an einer höheren Stelle, und die Justierung ist so getroffen, dass sie an dieser Schnittfläche genau mit den Strahlen α zusammentreffen und mit ihnen vereinigt den Weg nach oben fortsetzen. Ist nun die Intensität der aus dem Prisma D austretenden, senkrecht zu einander polarisierten Strahlen vollkommen die gleiche, überwiegt keine der beiden verschieden polarisierten Lichtarten die andere, so ist keine Polarität mehr vorhanden, das austretende gemeinsame Strahlenbündel $(\alpha + \beta)$ ist vollständig unpolarisiert.

Denken wir uns zunächst die Quarzplatte Q durch Herausziehen des Schiebers q entfernt, so würde also beim Drehen des Nicols N in dem zuletzt angenommenen Falle kein Wechsel zwischen hell und dunkel mehr erzeugt werden können. Ist die Quarzplatte eingeschoben, so wird in diesem Falle ein färbender Einfluss derselben nicht mehr stattfinden. Erinnern wir uns an die Farbenverteilung bei Nebeneinanderlagerung der Bündel α und β. Dieselbe wurde auf Seite 175 dargestellt durch folgende Ausdrücke, deren Bedeutung dort erklärt

β_l: $\Sigma\, i \cos^2(-x-\varphi)$	α_l: $\Sigma\, i \sin^2(-x-\varphi)$
β_r: $\Sigma\, i \cos^2(x-\varphi)$	α_r: $\Sigma\, i \sin^2(x-\varphi)$

wurde. Bei der jetzt getroffenen Anordnung fallen die Büschel α und β zusammen, und es wird dann immer

$$\Sigma i \cos^2(-x-\varphi) + \Sigma i \sin^2(-x-\varphi) = \Sigma i$$

und

$$\Sigma i \cos^2(x-\varphi) + \Sigma i \sin^2(x-\varphi) = \Sigma i,$$

wenn die Werte für die Grössen i in den beiden Strahlenbündeln α und β die gleichen sind, d. h. es wird bei Anwendung von weissem Lichte, also ohne Einschaltung farbiger Lösungen, auch das Gesichtsfeld weiss und nicht gefärbt erscheinen, während bei Einschaltung farbiger Lösungen das Gesichtsfeld in der unveränderten Färbung dieser Lösungen erscheint. Da aber der Drehungswinkel φ des Nicols N aus

der Endsumme herausgefallen ist, wird auch durch die Drehung des Nicols N keine Änderung in der Färbung bewirkt werden können.

Hieraus ergiebt sich für die Vergleichung zweier verschieden konzentrierten Lösungen folgendes Verfahren. So lange die Helligkeit der aus den beiden Cylindern A und B austretenden Strahlenbündel α und β nicht die gleiche ist, wird das vereinigte Strahlenbündel $(\alpha + \beta)$ seine Polarität nicht vollständig verloren haben. Man wird ohne Quarzplatte bei Drehung des Nicols einen Helligkeitswechsel, mit Quarzplatte ausserdem einen Farbenwechsel beobachten. Man hat also von der konzentrierteren Lösung so lange abzulassen, bis man bei fortwährendem Drehen des Nicols N diese beiden Veränderungen nicht mehr wahrnimmt, dann gilt wieder die einfache Beziehung

$$c' = c\frac{h}{h'}.$$

Während das Polarisationskolorimeter also in mehreren voneinander verschiedenen Arten angewendet werden kann, hat sich bisher die Benutzung der Quarzplatte mit vier Feldern als die praktischste Art bewährt; es ist aber nicht ausgeschlossen, dass in bestimmten Fällen eine der anderen Anordnungen besser anzuwenden sein wird.

Über die Chlorjodverbindungen, namentlich in Beziehung zum Raoultschen Gesetz.

Von

W. Stortenbeker.

(Mit 4 Textfiguren.)

In Anschluss an meine frühere Arbeit[1]) über die aus Chlor und Jod gebildeten Systeme teile ich im nachfolgenden einige neue, diese Körper betreffende Erfahrungen mit, welche hauptsächlich den Zweck hatten, über die Natur der flüssigen Verbindungen näheren Aufschluss zu bekommen, und welche deshalb zu einigen Überlegungen über die Anwendbarkeit des Raoultschen Gesetzes für den Fall führten, dass die gelöste Substanz ein Bestandteil des Lösungsmittels ist.

I. Kalorimetrische Bestimmungen.

Die Wärmetönungen der Chlorjodverbindungen sind von Berthelot[2]) und Thomsen[3]) untersucht. Die von Thomsen gefundenen Werte und teilweise auch die Resultate Berthelots sind durch Vereinigung der beiden Elemente im Kalorimeter erhalten; die des letztgenannten Autors ausserdem durch Zersetzung der Chloride nach der Gleichung:

$$JCl(\text{fest}) + SO_2.Aq + 2H_2O = HCl.Aq + H_2SO_4.Aq + HJ.Aq + 41{\cdot}35 \text{ Cal.}$$

In nachstehender Tabelle werden die Autoren durch T und B, die beiden Methoden durch „Synthese“ und „Analyse“ verzeichnet:

T	Synthese	J	fest	$+$ Cl	Gas	$=$ JCl	flüssig	$+$ 5·8	Cal.
B	„	J	„	$+$ Cl	„	$=$ JCl	fest	$+$ 6·8	„
B	Analyse	J	„	$+$ Cl	„	$=$ JCl	„	$+$ 6·6	„
T	Synthese	J	„	$+3Cl$	„	$=$ JCl_3	fest	$+$ 21·5	„
B	„	J	„	$+3Cl$	„	$=$ JCl_3	„	$+$ 15·5	„
B	Analyse	J	„	$+3Cl$	„	$=$ JCl_3	„	$+$ 17·1	„

[1]) Rec. trav. chim. 7, 152. Diese Zeitschr. 3, 11.
[2]) C. R. 90, 841. [3]) Thermochem. Unters. 2, 305.

Ferner hat Berthelot die Schmelzwärme des Monochlorids bestimmt, indem er geschmolzenes JCl in der oben angedeuteten Weise auf verdünnte schweflige Säure einwirken liess und 43·6 Cal. erhielt. Die Schmelzwärme berechnet sich also zu — 2·3 Cal. bei der zufälligen Temperatur des Kalorimeters 16°5, während die Verbindung bei 27°2 schmilzt. Auch beträgt die von der Verflüssigung herrührende Temperatursteigerung nur ungefähr 5% der beobachteten. Ich habe deshalb diese Zahl auf mehr direktem Wege zu bestimmen gesucht und auch die β-Verbindung in Betracht gezogen.

Zur Messung diente Berthelots Kalorimeter, welcher mir von Herrn Prof. van Bemmelen in Leiden gütigst überlassen wurde. Das eigentliche Kalorimeter aus Platin blieb offen, während die umhüllenden Cylinder bedeckt wurden. Die Substanz, ungefähr 40 g reines, neulich destilliertes Jodmonochlorid, füllte ich in eine kleine Glaskugel, die zugeschmolzen und an einem Platindraht aufgehängt wurde. Die Erwärmung resp. Abkühlung des Chlorids geschah auf verschiedene Weise: 1. In Benzoldampf (Versuche 1 und 2). 2. In einem Glascylinder, der sich in einem Flüssigkeitsbad von möglichst konstanter Temperatur befand. 3. In Quecksilber: Bei den Versuchen 10—14 liess ich die Modifikation α (Spt. 27°2) im Kalorimeter krystallisieren. Dazu diente eine Glaskugel mit längerem Stiel, der in Quecksilber auf ungefähr 30° erwärmt wurde, während der obere, umgebogene Teil des Stieles aus dem Metall hervorragte. Dieser Teil enthielt ein wenig festes JCl_α, das im Kalorimeter die Krystallisation der Hauptmasse einleitete. Der geringe, dadurch begangene Fehler wurde in Rechnung gezogen.

Die Schmelzwärme der β-Modifikation (Schmelzpunkt 13°9) wurde durch Verflüssigung der festen Verbindung bestimmt. Um die Wärmetönung bei der Umsetzung von JCl_β in JCl_α zu messen, gebrauchte ich eine Glaskugel, wie oben sub 3, dessen Hals mit einem kleinen Kork verschlossen war, um im gewünschten Augenblick die Masse mit einem α-Krystall berühren zu können.

Die Versuchsdaten finden sich in der folgenden Zusammenstellung, wozu ich noch bemerke, dass τ die korrigierte Temperatursteigerung bedeutet, die fünfte Kolumne den Wasserwert des mit der Substanz im Kalorimeter eingesenkten Glases, Platins etc., die letzte Kolumne die Dauer des (eigentlichen) Versuchs in Minuten angiebt:

Nr.	Wasserwert des Kalorimeters	τ	Gewicht		Anfangs-		End-		Dauer
			der Substanz	des Glases etc.	Zustand	Temp.	Zustand	Temp.	
1.	267·02	1°657	39·0573	0·9309	flüssig	76°7	flüssig	14°6	11
2.	267·93	1°64	39·0573	0·9309	flüssig	76°5	flüssig	14°75	9
3.	541·609	— 0°243	45·5605	0·8166	α	— 13°5	α	15°1	10
4.	263·89	— 0°329	43·5444	0·775	α	— 8°4	α	11°4	7
5.	537·374	— 0°139	25·2789	0·9852	β	— 9°2	β	12°6	18
6.	267·895	— 0°402	43·5444	0·775	β	— 8°3	β	11°7	17
7.	266·235	— 0°369	39·0573	0·9309	β	— 7°5	β	12°3	17
8.	495·591	— 1°101	34·8921	2·1487	β	6°8	flüssig	16°48	36
9.	490·861	— 1°313	35·0307	2·1171	β	— 13°6	flüssig	16°52	38
10.	583·634	1°169	37·8564	1·414	flüssig	30°	α	18°	67
11.	538.444	0°854	25·2369	0·698 + 0·2905[1]	„	30°2	α	14°5	29
12.	522·349	0°896	„	„	„	30°2	α	15°6	31
13.	521·434	0°869	„	„	„	30°1	α	16°2	30
14.	530·879	0°879	„	„	„	29°7	α	15°1	—
15.	277·375	0°211	48·0274	1·3946	β	8°09	α	8°301	11
16.	275·05	0°213	47·976	„	β	7°44	α	7°653	14
17.	274·155	0°114	54·897	1·3713	β	0°4	α	7°9	13

Für die Besprechung der Resultate bediene ich mich der folgenden Bezeichnungen:

c_α, c_β und $c_{liq.}$ die spezifische Wärme (für 1 g) von JCl_α, JCl_β und flüssiges JCl.

C_α, C_β und $C_{liq.}$ die Molekularwärme derselben Substanzen.

f_α, f_β die Schmelzwärme für 1 g und

F_α, F_β die Schmelzwärme für 1 Molekel (161·9 g) der beiden Modifikationen.

tr, Tr die Wärmetönung bei der Umsetzung von JCl_β in JCl_α pro Gramm und Molekel.

Versuche 1 und 2. Spezifische Wärme von flüssigem Jodmonochlorid $c_{liq.} = 0·158$ 0·158 Mittel 0.158
$C_{liq.} =$ 25·58 cal.

Versuche 3 und 4. Spezifische Wärme von JCl_α
$c_\alpha = 0·0829$ 0·0831 Mittel 0·083
$C_\alpha =$ 13·44 cal.

Die Molekularwärme von JCl_α ist also gleich $2 \times 6·72$ in Übereinstimmung mit dem (erweiterten) Dulong-Petitschen Gesetze[2]).

Nr. 5, 6 und 7. Spezifische Wärme von JCl_β.
$c_\beta = 0·097$ 0·106 0·103 Mittel 0·102.

[1]) Dieser Teil wurde nur auf 16°—20° erhitzt.

[2]) Ostwald, Lehrbuch I, 759 ff. 1885.

Obwohl diese Zahlen gut übereinstimmen, scheint mir das Resultat zu hoch. Die Endtemperatur des Kalorimeters war nur ungefähr 1°7 unter dem Schmelzpunkt der β-Modifikation, so dass Spuren von Jod, die beinahe unvermeidlich im Monochlorid zurückbleiben, einen geringen Anteil der Substanz verflüssigt haben mögen, was sich ebenfalls aus der längeren Versuchsdauer zu ergeben scheint (17 Min. gegen 8·5 für die α-Modifikation). Die dazu erforderliche Wärmemenge hat einen erheblichen Einfluss auf das Versuchsresultat [1]).

Die gefundenen Werte zeigen aber jedenfalls, dass die beiden Modifikationen, wie in vielen Fällen von Allotropie [2]), nur einen geringen Unterschied in der spezifischen Wärme aufweisen werden. Die folgende Überlegung macht dies noch wahrscheinlicher:

Ich habe beobachtet, dass die Temperatursteigerung bei der Umsetzung von JCl_β in JCl_α beinahe unabhängig ist von der Anfangstemperatur des JCl_β. Dieselbe wurde bei einer Anfangstemperatur von -10^0 nur 0°2 niedriger gefunden, als bei 0^0 unter sonst gleichen Umständen. Wir können aber auf zwei Wege von JCl_β mit der Temp. -10^0 zu JCl_α von 0^0 geraten: 1. umsetzen bei -10^0 und JCl_α erwärmen, 2. JCl_β erwärmen und umsetzen bei 0^0. Weil die Wärmetönung in beiden Fällen dieselbe sein muss, folgert man daraus, dass die spezifische Wärme der β-Modifikation etwas höher sein wird, als die der α-Modifikation. Die Differenz berechnet sich aus dem genannten Versuch zu 0·002. Ich habe deshalb genommen für $c_\beta = 0{\cdot}085$

$$C_\beta = 13{\cdot}76 \text{ cal.}$$

Versuche 8 und 9. Schmelzwärme von JCl_β.

Aus 8 findet man:

$$f_\beta - c_{liq.}(16^05 - 13^09) - c_\beta(13^09 - 6^08) = -15{\cdot}17 \text{ cal.}$$

oder

$$f_\beta = -14{\cdot}16 \text{ cal.}$$

---

[1]) Gesetzt, wir erwärmen 100 g festes JCl, enthaltend 0·1 % Jod, bis zu 1°7 unter seinem Schmelzpunkt. Bei dieser Temperatur ist $J \approx Cl$ 0·96 (oder $Cl \approx J$ 1·04 ungefähr) in Gleichgewicht mit festem Jodmonochlorid (vergl. S. 193). Ein g-Molekel $Cl \approx J$ 1·04 ist zusammengesetzt aus 162 g JCl und 5·06 g Jod; 0·1 g Jod verflüssigen unter diesen Umständen also 3·2 g des reinen Chlorids und 100 g des oben genannten Gemisches werden bestehen aus 3·3 g flüssiger und 96·7 g fester Substanz. Die Schmelzung dieser 3·3 g, als JCl_β betrachtet, verlangt $3{\cdot}3 \times 14$ cal., deshalb findet sich die zur Erhitzung der 100 g JCl von -8^0 bis $+12^0$ geforderte Wärme vermehrt mit $3{\cdot}3 \times 14$ cal. Die Differenz berechnet sich pro Gramm und pro Grad zu $\frac{3{\cdot}3 \times 14}{20 \times 100}$ cal. = 0·023 cal., so dass man bei dieser Voraussetzung für c_β statt 0·102 nur 0·079 finden würde.

[2]) Ostwald, Lehrbuch I, 756. 1885.

Ebenso aus 9: $f_\beta = -13{\cdot}83$ cal.
Mittel: $f_\beta = -14$ „
$F_\beta = -2267$ „

Versuche 10—14. Schmelzwärme von JCl_α.

Gefunden: —16·35 —16·24 —16·67 —16·16 —16·68 cal.
Mittel: $f_\alpha = -16{\cdot}42$ cal.
$F_\alpha = -2658$ „

Berthelot bestimmte die Schmelzwärme bei 16°5 zu —2300 cal., was für F_α geben würde —2430 cal.

Nr. 15—17. Diese Versuche hatten den Zweck, die Wärmetönung bei der Umsetzung von JCl_β in JCl_α zu bestimmen, welche, wie schon angedeutet, annähernd unabhängig ist von der Temperatur. Die Messungen fanden an kalten Tagen statt, um womöglich den Fehler, welcher die Versuche 5—7 entstellte, aufzuheben.

Bei den Versuchen 15 und 16 hatte die Substanz die Temperatur des Kalorimeters.

Die Messungen ergaben:

1·263 1·245 1·249 cal.

Mittel: $tr = 1{\cdot}25$ cal.
$Tr = 203$ „

Auch auf anderem Wege bekommt man einen Wert für die Umsetzungswärme: Man nehme 1 g JCl_β von 13°9 und bereite daraus flüssiges JCl von 27°2 durch: 1. Schmelzung des JCl_β, Erwärmung des geschmolzenen Chlorids von 13°9 bis 27°2. 2. Umsetzung des JCl_β in JCl_α bei 13°9, Erwärmung des JCl_α von 13°9 bis 27°2, Schmelzung des JCl_α bei 27°2. Daraus findet sich:

$$f_\beta - c_{liq.}\ (27^\circ 2 - 13^\circ 9) = tr - c_\alpha\ (27^\circ 2 - 13^\circ 9) + f_\alpha$$
$$-14 - 0{\cdot}158\ (27^\circ 2 - 13^\circ 9) = tr - 0{\cdot}083\ (27^\circ 2 - 13^\circ 9) - 16{\cdot}4$$
$$tr = 2{\cdot}4 - 0{\cdot}075 \times 13{\cdot}3 = 1{\cdot}4 \text{ cal.}$$

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Ergebnisse	Pro Gramm	Pro g-Molekel (161.9 g)
Spezifische Wärme von flüssigem JCl	0·158	25·58 cal.
„ „ „ JCl_α	0·083	13·44 „
„ „ „ JCl_β (annähernd)	0·085	13·76 „
Schmelzwärme „ JCl_α	— 16·42 cal.	— 2658 „
„ „ JCl_β	— 14 „	— 2267 „
Umsetzungswärme von JCl_β in JCl_α	1·25 „	203 „

II. Molekularformeln.

Aus Dampfdichtebestimmungen ist gefunden[1]): für das Monochlorid die Formel JCl, wobei gleichwohl Dissociation in $J_2 + Cl_2$ nicht ausgeschlossen ist, für das Trichlorid eine vollständige Zersetzung in $J_2 + Cl_2$ resp. JCl und Cl_2. Versuche in anderer Richtung[2]) haben ergeben, dass wahrscheinlich der Dampf des Monochlorids bei mässiger Temperatur nur wenig dissociiert ist. Im folgenden finden sich einige weitere Versuche über die Molekularformeln dieser Verbindungen, namentlich im flüssigen Zustande, welche im grossen Ganzen die obengenannten Ansichten bestätigen.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Raoult-Beckmann.

Die Wahl eines Lösungsmittels für die Chloride des Jods, behufs Messung der Gefrierpunktserniedrigung, ist nicht leicht, weil fast alle brauchbaren Substanzen zersetzt werden. Nur Eisessig scheint im Dunkeln sehr schwierig angegriffen zu werden, ich habe wenigstens bei meinen Versuchen nie Salzsäureentwicklung wahrgenommen, während auch der Schmelzpunkt der Lösungen selbst nach längerer Zeit sich nur wenig geändert hat.

Das Monochlorid gestattet den Gebrauch der Beckmannschen Apparate: Pipette etc., nur der Platinrührer muss durch einen gläsernen ersetzt werden. Das Trichlorid jedoch verlangt, weil es schnell verdampft und sehr hygroskopisch ist, eine andere Einrichtung, welche nur eine Abänderung ist von derjenigen, die zu seiner Bereitung gedient hat[3]):

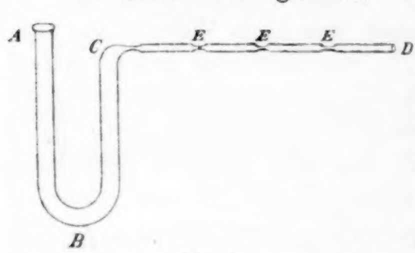


Fig. 1.

Das U-förmige Rohr AC (Fig. 1) enthält ein wenig Jod und wird in der Richtung ABC von einem Chlorstrome durchsetzt. Dieser Teil des Apparats wird in Wasser von 70° erhitzt und infolgedessen sublimiert das gebildete Trichlorid in die Abteilung CD, ein in EE ausgezogenes Glasrohr, das in D an einem Trockenapparat verbunden ist. Das in den Verengungen C, E, E abgesetzte Chlorid muss von Zeit zu Zeit mit der Flamme verjagt werden. Zuletzt wird in C, E, E abge-

[1]) Vergl. Rec. trav. chim. 7, 179. Diese Zeitschr. 3, 15.
[2]) Rec. trav. chim. 7, 183. [3]) Rec. trav. chim. 7, 162.

schmolzen und die erhaltenen Röhrchen mit Trichlorid werden numeriert und gewogen. Unmittelbar vor der Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung wurden die ausgezogenen Enden abgebrochen und die Röhrchen mit dem Inhalt in die Essigsäure geworfen. Die Bestimmung fand wie gewöhnlich statt, nur löste die Substanz sich ziemlich langsam. Das Gewicht des gelösten Trichlorids findet sich durch Zurückwägen des Glases.

Monochlorid.

Nr.	T Schmelzpunkt	P g-Substanz auf 100 g Essigsäure	τ Erniedrigung	$\frac{P}{\tau} \times 39$
I.	16°625	0·6115 g	0°145	164·5
		1·8342 g	0°44	162·6
		2·900 g	0°69	163·9
		4·132 g	0°995	162
		5·259 g	1°26	162·8
		7·557 g	1°79	164·7
		nach einem Tage	1°905	—
		8·7028 g	1°905 + 0°315	161·2
II.	15°48	1·9508 g	0°40	190·2
		0·4243 g	0°50	166·1
		Trichlorid.		
III.	16°59	1·405 g	0°42	130·45
		4·453 g	1°16	149·72
		6·899 g	1°66	162·08
IV.	16°81	2·641 g	0°76	135·53
		5·117 g	1°27	157·13
		7·4728 g	1°73	168·48
V.	16°55	2·0905 g	0°58	140·57
		nach 3 Stunden	0°59	—

T ist der ursprüngliche Schmelzpunkt der Essigsäure, τ die beobachtete Erniedrigung, $\frac{P}{\tau} \times 39$ das gefundene Molekulargewicht, die allgemeine Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes vorausgesetzt.

Reine Essigsäure wirkt also unter diesen Umständen schwierig auf die Jodchloride ein, weil die beobachtete Erniedrigung sich mit der Zeit nur wenig ändert (Vers. I und V). Unreine, namentlich wasserhaltige wird angegriffen, so dass man ein abnormes Molekulargewicht findet (vergl. z. B. Vers. II), wenn aber die Verunreinigungen zersetzt sind und die erste Bestimmung nicht mit in Rechnung gezogen wird, bekommt man wieder richtige Zahlen.

Das Molekulargewicht des Monochlorids findet sich zu ungefähr 161·9 ($JCl = 161·9$) und ändert sich nur wenig mit der Konzentration. Die Molekulargrösse JCl ist also auch im flüssigen Zustande sehr wahrscheinlich, ohne dass wieder Dissociation von $2JCl$ in $J_2 + Cl_2$ ausgeschlossen ist.

Beim Trichlorid hingegen giebt der Ausdruck $\frac{P}{\tau} \times 39$ mit der Konzentration rasch steigende Zahlen. Graphisch vorgestellt, führen sie zu einem Wert von ungefähr 120 für $\tau = 0$ und können auch wiedergegeben werden durch die lineare Formel $120·09 + 26·82\,\tau$, welche mittelst der Methode der kleinsten Quadrate gefunden wird.

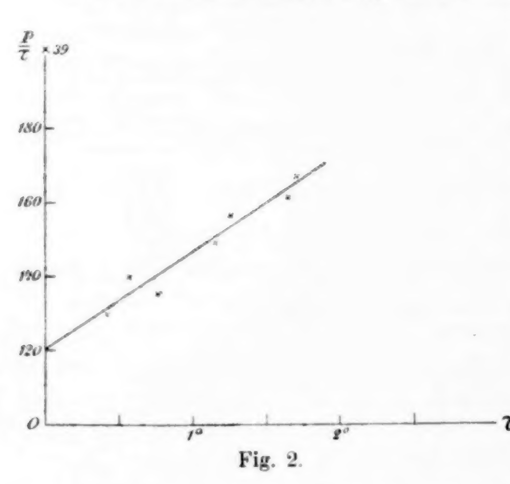


Fig. 2.

Nach diesen Versuchen scheint das Trichlorid wenigstens in Essigsäure bei unendlicher Verdünnung ganz dissociiert zu sein, wohl hauptsächlich in $JCl + Cl_2$; denn das gefundene Molekulargewicht 120 ist nahezu gleich $\frac{JCl_3\,(232·7)}{2}$.

Andere Lösungsmittel für die Chloride, zur Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung geeignet, habe ich nicht auftreiben können. Es fragt sich jedoch, ob nicht diese Substanzen selbst als Lösungsmittel für einander gebraucht werden könnten. Nehmen wir z. B. das Monochlorid. Früher habe ich gezeigt, dass der Schmelzpunkt dieser Verbindung sowohl von einem Überschuss von Chlor, wie von Jod herabgedrückt wird. Wir können also diese Flüssigkeiten betrachten als Lösungen, das Monochlorid als Lösungsmittel, Jod und Chlor (oder vielleicht Trichlorid) als gelöste Substanzen und, wenn das Raoultsche Gesetz hier gültig ist, die Molekulargewichte der letztgenannten Substanzen berechnen, vorausgesetzt, dass die Konstante der Schmelzpunktserniedrigung für JCl bekannt sei.

Diese Konstante würde sehr schwierig experimentell zu bestimmen sein, lässt sich aber mittelst der van't Hoffschen Formel[1]) aus Schmelz-

[1]) Diese Zeitschr. 1, 497.

punkt und Schmelzwärme ableiten. Nennen wir dieselbe für JCl_α γ_α, für JCl_β γ_β, so ist:

$$\gamma_\alpha = \frac{0{\cdot}02\,(273 + 27{\cdot}2)^2}{16{\cdot}42} = 109{\cdot}77,$$

$$\gamma_\beta = \frac{0{\cdot}02\,(273 + 13{\cdot}9)^2}{14} = 117{\cdot}59,$$

so dass 1 g-Molekel einer gelösten Substanz den Schmelzpunkt von 100 g JCl um 109°77 erniedrigen würde, wenn dasselbe als JCl_α, um 117°59, wenn es als JCl_β krystallisiert.

Betrachten wir nun eine Flüssigkeit $J \approx Cl_x$ $(x < 1)$ als eine Lösung von Jod in Monochlorid, so ist:

$$JCl_x = x\,JCl + \frac{1-x}{2}\,J_2,$$

wenn man sich die Jodmolekeln als aus zwei Atomen bestehend denkt, wie es thatsächlich in anderen Lösungsmitteln der Fall ist[1]). Es kommen dann:

$\frac{1-x}{2x}$ Jodmolekeln auf eine JCl-Molekel.

$\frac{1-x}{2x}$ Gramm-Mol. J_2 auf 161·9 g JCl.

$\frac{1-x}{2x} \times \frac{100}{161{\cdot}9}$ Gramm-Mol. J_2 auf 100 g JCl.

Wenn das Monochlorid als JCl_α krystallisiert, ergiebt sich nach dem Raoultschen Gesetze:

$$\tau = \gamma_\alpha \times \frac{1-x}{2x} \times \frac{100}{161{\cdot}9}.$$

Ebenso für JCl_β:

$$\tau = \gamma_\beta \times \frac{1-x}{2x} \times \frac{100}{161{\cdot}9}.$$

Und wenn JCl_3-Molekeln in dem flüssigen JCl gelöst wären:

$$\tau = \gamma \times \frac{1-x}{x-3} \times \frac{100}{161{\cdot}9}.$$

Um die Ergebnisse der Rechnung mit denen der Erfahrung zu vergleichen, habe ich noch einige Punkte auf der Gleichgewichtskurve $J \approx Cl_x$, JCl_α etwas genauer bestimmt, als es nach der früheren titrimetrischen Methode[2]) geschehen konnte. Man findet dann die $J \approx Cl_x$,

[1]) Vergl. Beckmann: diese Zeitschr. 5, 76.

[2]) Rec. trav. chim. 7, 141. Fres. Z. 29, 272.

welche bei verschiedenen Temperaturen neben festem JCl_a bestehen können, also dasselbe, was sich aus Bestimmungen der Schmelzpunkterniedrigungen ergiebt. Die analytische Methode war der Hauptsache nach die folgende: Zersetzung der gewogenen Probe mit Kalilauge, Reduktion der gebildeten Hypochlorite und Hypojodite mit möglichst wenig titrierter Sulfitlösung, um nachheriger Entwicklung von SO_2 vorzubeugen, Behandlung mit Silberlösung in geringem Überschuss, Wägung des gebildeten Niederschlages von $AgCl + AgJ$, Umsetzung eines Teils desselben im Chlorstrome zu $AgCl + AgCl$. Aus den gefundenen Zahlen lassen sich zwei Werte für x ableiten; ich habe es aber vorgezogen, das Verhältnis x nur aus den bei der Behandlung mit Chlor gefundenen Gewichten zu berechnen und das Gewicht von $AgCl + AgJ$ mit dem erhaltenen Wert von x zu benutzen, um daraus die ursprünglich angewandte Chlorjodmenge zu bestimmen, also um die Genauigkeit der Analyse zu beurteilen.

Die Ergebnisse dieser Analysen, mit denen der früheren[1]), welche untereinander genügend übereinstimmen, sind in der folgenden Tabelle und in Fig. 3 zusammengestellt:

Temperatur	Gewicht des $J \approx Cl_x$ (gefunden in gr.)	Gewicht des $J \approx Cl_x$ (berechnet in gr.)	x	
10°			0·692	Ältere Analysen
15°			0·762	
20°			0·841	
24°	1·6962	1·6943	0·921	
26°	0·6854	0·6839	0·973	Mittel 0·967
	0·6438	0·6439	0·961	
27°2			1	Schmelzpunkt
26°	1·1617	1·1597	1·054	Mittel 1·055
	1·1455	1·1442	1·055	
25°			1·11	Ältere Analyse
24°8	0·8713	0·8694	1·102	
23°5	1·0756	1·0735	1·160	
22°7			1·191	Ältere Analyse

Durch Substitution der korrespondierenden x und τ (für $x < 1$) in der Formel:

$$\tau = \gamma_a \times \frac{1-x}{2x} \times \frac{100}{162}$$

bekommt man Werte für γ_a, welche konstant und gleich $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$ sein müssen, wenn das Raoultsche Gesetz gültig ist. So berechnet sich für γ_a und W (wenn $0{\cdot}02\,T^2 = 0{\cdot}02 \times 300{\cdot}2^2$):

[1]) Diese Zeitschr. 3, 23 (B. II).

τ =	x	γ_a	W
27°2 — 26° = 1°2	0·967	113·93	15·82 cal.
27°2 — 24° = 3°2	0·921	120·87	14·91 „
27°2 — 20° = 7°2	0·841	123·39	14·67 „
27°2 — 15° = 12°2	0·762	126·56	14·24 „
27°2 — 10° = 17°2	0·692	125·24	14·4 „

während für W ($f\alpha$) gefunden ist 16·42 cal. und für γ_a 109.77 (m. s. S. 191).

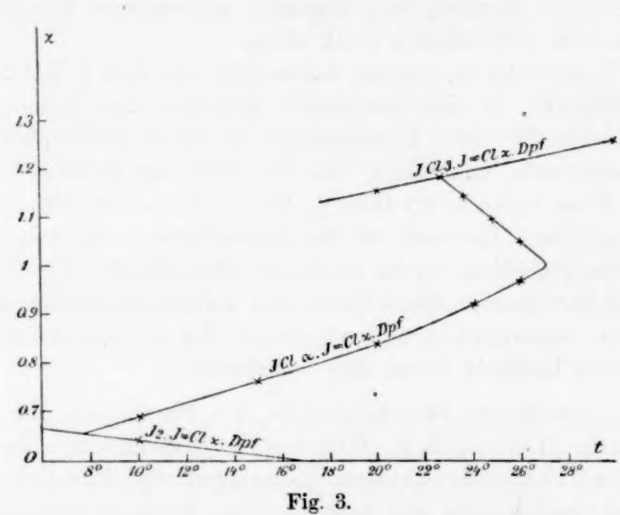


Fig. 3.

Eine ähnliche Berechnung lässt sich für die β-Verbindung durchführen und hat die folgenden Resultate ergeben (nach früheren Beobachtungen):

τ =	x	γ_β	W
13°9 — 7° = 6°9	0·838	115·58	14·24 cal.
13°9 — 0°9 = 13°	0·717	106·66	15·44 „

Gefunden für $W(f_\beta)$ 14 cal. und daraus berechnet für γ_β 117·59.

Diese Zahlen, sowohl die für JCl_a, als die für JCl_β gefundenen, scheinen auf den ersten Blick ein Zeugnis abzulegen für die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes. Sie konvergieren für $\tau = 0$ gegen die aus der van't Hoffschen Formel erhaltenen Werte.

Wenn $x > 1$, führt unsere mangelhafte Kenntnis in Bezug auf die molekulare Zusammensetzung der gelösten Substanz zu keinen bestimmten Schlüssen.

III. Das Raoultsche Gesetz.

Der vorliegende Fall ist jedoch so verschieden von dem einer gewöhnlichen Salzlösung, dass nur eine eingehende thermodynamische Betrachtung darüber entscheiden kann, ob das Raoultsche Gesetz hier anwendbar ist. Es hängt diese Frage zusammen mit unserer Vorstellung über die Konstitution dieser Lösungen. Herr Prof. H. A. Lorentz hat die Güte gehabt mir seine diesbezüglichen Ansichten mitzuteilen und hat mir gestattet dieselben dem folgenden zu Grunde zu legen, weshalb ich ihm meinen verbindlichen Dank ablege.

Das Raoultsche Gesetz sagt bekanntlich aus, dass 1 Molekel einer fremden Substanz, in einer bestimmten Quantität eines Lösungsmittels aufgelöst, eine für jedes Lösungsmittel konstante Gefrierpunktserniedrigung hervorruft, unabhängig von der Natur der gelösten Substanz. In dieser Form haben van't Hoff[1]), Planck[2]), van der Waals[3]) das Gesetz begründet. Inwieweit es für konzentriertere und äusserst verdünnte Lösungen gültig ist, ist noch eine offene Frage.

Es erleidet aber in vielen Fällen eine weitere Einschränkung, wenn die gelöste Substanz ein Bestandteil des Lösungsmittels ist. Die folgenden Beispiele mögen dies beleuchten:

1. Ein System von zwei Körpern in drei Phasen, wie $HBr.cH_2O$ (fest, $c = 2$), $HBr + xH_2O$, $HBr + yH_2O$ (gasförmig). Durch die Arbeiten von Bakhuis Roozeboom[4]) ist nachgewiesen, dass dieses System in stabilem Gleichgewicht sein kann bei einer Reihe von Temperaturen, die begrenzt ist durch den Schmelzpunkt des festen Körpers auf der einen, durch das Erscheinen eines neuen Hydrats auf der anderen Seite. Zu jeder Temperatur zwischen diesen Grenzen gehört ein bestimmter Druck: der Druck ist also eine Funktion der Temperatur. Wenn das Gewicht des HBr und H_2O im voraus gegeben ist, hängt der Zustand des Systems nur von der Temperatur T und von dem Volum v ab, denn die Mengen der drei Phasen können sich jedenfalls fügen nach dem angebotenen Volum, weil auch x und y und die Densitäten der drei Phasen Funktionen von der Temperatur sind.

Eine Änderung von v, bei konstanter Temperatur, zieht nur eine Änderung der Quantität dieser Phasen mit sich, während deren Zusammensetzung dieselbe bleibt:

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 481. [2]) Wied. Ann. **32**, 462.
[3]) Diese Zeitschr. **5**, 133.
[4]) Rec. trav. chim. **4**, 108 ff.; **5**, 323 ff. Diese Zeitschr. **2**, 454.

Wenn $x < c$ und, wie wohl immer der Fall sein wird, $y < x$, kann eine kleine Menge $HBr \cdots x H_2 O$ sich in $HBr.c H_2 O$ und Gas spalten, was eine Vermehrung des Volums veranlasst.

Wenn $x > c$ und $y < c$, kann eine Quantität $HBr.c H_2 O$ in Flüssigkeit und Gas übergehen, was wieder eine Volumvermehrung zur Folge hat.

Wenn $x = c$, kann die feste Verbindung schmelzen ohne Änderung der Dampfmenge. Die Volumvermehrung ist jetzt sehr klein und kann vernachlässigt werden. Sie wird null sein für einen von c wenig abweichenden Wert $c + \delta$.

Sei dQ die Wärmemenge, welche für eine bei konstanter Temperatur stattfindende Umsetzung zugeführt werden muss, und dv die entsprechende Volumänderung, so ist bekanntlich:

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{dQ}{dv}.$$

Giebt man T einen solchen Wert, dass $x = c$ wird (oder genauer den oben genannten Wert $c + \delta$ bekommt) und $dv = 0$, so muss:

$$\frac{dp}{dT} = \infty.$$

Wenn es sich nur um das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf handelt, ist $p = F(x, T)$ und liefert, nach beiden Variabelen differenziert, endliche Differentialquotienten. Kommt aber der feste Körper als dritte Phase hinzu, so werden x und p Funktionen von T allein. Also:

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T \frac{dx}{dT}.$$

Daher ist für $\frac{dp}{dT} = \infty$ auch:

$$\frac{dx}{dt} = \infty.$$

Die Kurve (x, T) wird immer eine vertikale Tangente haben für $x = c$ (genauer für $x = c + \delta$) und im Schmelzpunkt keine Diskontinuität zeigen. Von Gefrierpunktserniedrigungen im gewöhnlichen Sinne ist hier also nicht die Rede. Ein Zahlenbeispiel ergiebt dasselbe: Beim Gleichgewicht zwischen $HBr.2 H_2 O$, $HBr \cdots x H_2 O$, Dampf können wir, für $x > 2$, $HBr.2 H_2 O$ als Lösungsmittel, $H_2 O$ als gelöste Substanz betrachten und aus Bakhuis Roozebooms Beobachtungen die zusammengehörigen Molekelzahlen m des gelösten $H_2 O$ und Gefrierpunkts-

erniedrigungen τ berechnen. Die Rechnung zeigt, dass m und τ nicht proportional, das Raoultsche Gesetz also keineswegs gültig ist[1]):

m	τ	Verhältnis
0·0862	0°7	8·12
0·209	3°3	15·79
0·326	7°6	23·31

Aus der van't Hoffschen Formel berechnet sich das Verhältnis 52·7.

2. Das System:

Salzlösung, Eis, Dampf,

wo die gelöste Substanz (Salz) kein Bestandteil des Lösungsmittels (Wasser) ist.

Dieses System kann, wie das vorhergehende, bei einer Reihe von Temperaturen in Gleichgewicht sein. Der Druck hängt wieder nur von der Temperatur ab. Eine Umsetzung bei konstanter Temperatur vollzieht sich hier aber nur zwischen Eis und Dampf, wenn wir annehmen, dass der Dampf allein aus Wasser besteht und also immer mit dem festen Körper (Eis) gleiche Zusammensetzung hat. Die Kurve (p, T) ist deshalb nicht unterschieden von der Dampfspannungskurve für Eis und endet im dreifachen Punkt, wo sie auf einmal aufhört.

In der Gleichung:

$$T\frac{dp}{dT}=\frac{dQ}{dv}$$

hat dv nur Beziehung zur Volumänderung bei Verdampfung des Eises und kann also niemals gleich 0 werden.

Daraus lässt sich folgern, dass auch $\frac{dp}{dT}$ nicht gleich ∞ werden kann, selbst unendlich nahe dem dreifachen Punkt. Ebenso kann $\frac{dx}{dT}$ nicht unendlich gross werden und die Kurve (x, T) hat deshalb niemals eine vertikale Tangente.

Es hat sich also gezeigt, dass der Charakter der Kurven (x, T) in den beiden Beispielen sehr verschieden ist. Durch molekulartheoretische Betrachtungen kann genauer festgestellt werden, dass die Gründe, welche für das System:

Salzlösung, Eis (Dampf)

zum Raoultschen Gesetz führen, für das erstgenannte System nicht zutreffen.

---

[1]) Herr Pickering (vergl. z. B. Berl. Ber. **24**, 3323) hat wiederholt Vorwürfe gemacht gegen die neuere Theorie der Lösungen aus dem Umstand, dass in ähnlichen Fällen das Raoultsche Gesetz nicht zutrifft. Nach dem obigen ist dies nicht gestattet.

Diese Gründe sind entweder das Bestehen eines osmotischen Drucks (van't Hoff): man könnte sich schwierig eine Wand denken, welche für $HBr.2H_2O$ durchlässig sei, H_2O aber als Ganzes zurückhalten würde; oder auch die Unabhängigkeit, welche zwischen den beiden Bestandteilen der Lösung besteht und welche in dem öfters angewandten Wert für die Entropie eines Gasgemisches zum Ausdruck kommt.

Die Ableitung des Raoultschen Gesetzes mit Hilfe des thermodynamischen Potentials sei hier noch einmal auf etwas abweichendem Wege wiedergegeben, um die kritischen Momente hervorheben zu können. Man suche die Bedingungen für das Gleichgewicht, wenn eine Lösung neben erstarrtem Lösungsmittel bei konstanter Temperatur T und unter konstantem Druck p gehalten wird. Die Menge des erstarrten Lösungsmittels sei m_1 Gramm-Molekeln, während die Lösung enthalte m „Einheiten", jede Einheit bestehend aus 1 g-Mol. des Lösungsmittels und y 1 g-Mol. der gelösten Substanz.

Die gesuchte Bedingung kann wie folgt formuliert werden: Das thermodynamische Potential bei konstantem Druck ist für den Gleichgewichtszustand ein Minimum. Nennt man das thermodynamische Potential bei T und p des festen Lösungsmittels pro Gramm-Mol. ζ_1, das der Lösung, welches auch von y abhängig ist, pro „Einheit" ζ, so muss für jede unendlich kleine Änderung des Systems:

$$\delta(m\zeta + m_1\zeta_1) = 0,$$

$$\zeta\delta m + m\frac{\partial\zeta}{\partial y}\delta y + \zeta_1\delta m_1 = 0. \tag{1}$$

Wenn nun eine sehr kleine Menge des Lösungsmittels aus der Lösung sich abscheidet, so ändern sich m, m_1 und y, aber die Gesamtmengen der beiden Substanzen bleiben ungeändert:

$$\delta(m + m_1) = 0, \qquad \delta(my) = 0,$$

$$\delta m = -\delta m_1, \qquad m\delta y + y\delta m = 0,$$

$$\delta y = -\frac{y}{m}\delta m = \frac{y}{m}\delta m_1.$$

Nach Substitution dieser Werte in (1) erhalten wir die Bedingung:

$$-\zeta\delta m_1 + m \times \frac{y}{m}\delta m_1 \times \frac{\partial\zeta}{\partial y} + \zeta_1\delta m_1 = 0.$$

oder:

$$\zeta_1 = \zeta - y\frac{\partial\zeta}{\partial y}. \tag{2}$$

Da ζ_1 von p und T, ζ aber von p, T und y abhängt, bestimmt diese Gleichung den Gefrierpunkt T als Funktion von p und y. Um

jedoch die Formel anwenden zu können, ist eine genauere Betrachtung von ζ notwendig.

Man denke sich zu diesem Zwecke die Lösung bei konstanter Temperatur durch Volumvergrösserung in ein Gemisch vollkommener Gase übergeführt, so wird (nach van der Waals [1]) die Abhängigkeit zwischen Druck und Volum durch eine Isotherme, etwa von der Form AB (Figur 4), wiedergegeben. Der zuletzt erreichte Druck (welchen man sich so klein, dass das Gemisch der oben genannten Bedingung genügt, im übrigen aber festgestellt denke) sei p_0. Der schraffierte Inhalt $ABCD$ ist dann

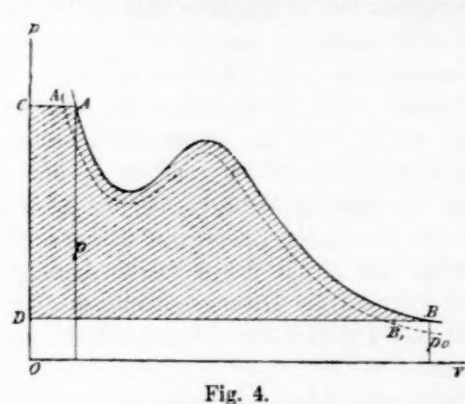


Fig. 4.

gleich $\int_{p_0}^{p} v dp$, und weil bei konstanter T:

$$d\zeta = v dp,$$

so besteht zwischen den thermodynamischen Potentialen der Lösung und des Gasgemisches unter dem Druck p_0, welches letztere pro „Einheit" ζ_0 genannt werde, die Beziehung:

$$\zeta = \zeta_0 + \int_{p_0}^{p} v dp. \tag{3}$$

Der Ausdruck $\int_{p_0}^{p} v dp$ hängt nur von p_0 und p und von y ab (weil durch y die Form der Isotherme bestimmt wird). Wenn y sehr klein ist, wird die Isotherme der betrachteten Lösung sehr wenig von der Isotherme $A'B'$ des reinen Lösungsmittels abweichen, so dass wir $ABCD$ oder $\int_{p_0}^{p} v dp$ durch $P + Qy$ vorstellen können, wenn P der Flächeninhalt $A'B'CD$ ist. Also nach (3):

$$\zeta = \zeta_0 + P + Qy. \tag{4a}$$

und nach (2):

$$\zeta_1 = \zeta_0 - y\frac{\partial \zeta_0}{\partial y} + P. \tag{4b}$$

---

[1] Man sehe z. B.: diese Zeitschr. 5, 134.

Alles beschränkt sich deshalb auf die Berechnung des thermodynamischen Potentials eines gasförmigen Systems unter dem Druck p_0.

Besonders einfach wird ζ_0, wenn dieses gasförmige System betrachtet werden kann als ein Gemisch von zwei vollkommen unabhängigen Gasen. Die Entropie eines Gasgemisches, bestehend aus 1 Gramm-Mol. des einen und y Gramm-Mol. des anderen Gases bei T und p_0, ist bekanntlich:

$$\eta = C + yC_1 + Rl(1+y) - Ryl\frac{y}{1+y},$$

wenn C und C_1 die Entropien der beiden ungemischten Gase pro Gramm-Mol. (bei T und p_0) und R die Konstante des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes vorstellen. Nennen wir die Energien je eines Gramm-Molekels der beiden Gase bei der Temperatur T C' und C_1', so wird das therm. Potential des Gemisches:

$$\zeta_0 = \varepsilon + pv - \eta T = (C' + RT - CT) + y(C_1' + RT - C_1 T)$$
$$- RT\left\{l(1+y) - yl\frac{y}{1+y}\right\},$$

wofür geschrieben werden kann:

$$\zeta_0 = K + Ly - RT\left\{(1+y)l(1+y) - yly\right\} \qquad (5)$$

K und L sind unabhängig von y und K hängt nur von der ersten Substanz ab.

Der Ausdruck für ζ_0, welcher das thermodynamische Potential für die „Einheit“ der vergasten Lösung vorstellen kann, giebt, in (4b) substituiert, die Gleichgewichtsbedingung:

$$\zeta_1 = K + P - RTl(1+y).$$

K und P sind nur Funktionen von p_0 und T; man setze $K + P = Z$:

$$\zeta_1 = Z - RTl(1+y). \qquad (6)$$

Aus dieser Gleichung kann T berechnet werden, wenn y und p bekannt sind. Für $y = 0$ geht die Bedingung über in:

$$\zeta_1 = Z.$$

ζ_1 ist das thermodynamische Potential des erstarrten Lösungsmittels unter dem Druck p; $Z = K + P$ das des flüssigen reinen Lösungsmittels, weil für $y = 0$ (4a) wird: $\zeta = \zeta_0 + P$ und ζ_0 für das Lösungsmittel allein gleich $C' + RT - CT = K$ ist.

Man verstehe jetzt unter T die bestimmte Temperatur, welche bei dem gewählten Drucke p der Bedingung:

$$\zeta_1 = Z$$

genügt, d. h. die Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels und unter ζ_{1T}, Z_T die entsprechenden Werte der Funktionen ζ_1 und Z. Weiter bezeichne man mit $T + \delta T$ den Gefrierpunkt einer Lösung von unendlich kleinem y unter demselben Druck, so muss diese Temperatur der Gleichung (6) genügen, also:

$$\zeta_{1\,T+\delta T} = Z_{T+\delta T} - R(T + \delta T)\,l(1 + y)$$

oder, weil δT und y sehr klein sind, und $\zeta_{1T} = Z_T$:

$$\zeta_{1T} + \frac{\partial \zeta_1}{\partial T}\delta T = Z_T + \frac{\partial Z}{\partial T}\delta T - TRy,$$

$$\left(\frac{\partial \zeta_1}{\partial T} - \frac{\partial Z}{\partial T}\right)\delta T = -TRy. \tag{7}$$

$\frac{\partial \zeta_1}{\partial T} - \frac{\partial Z}{\partial T}$ ist die Differenz der Entropien pro Gramm-Mol. des Lösungsmittels im flüssigen und festen Zustande $\left(\text{weil } \frac{\partial \zeta}{\partial T} = -\eta\right)$ oder wenn F die Schmelzwärme des Lösungsmittels pro g-Mol. vorstellt:

$$\frac{F}{T}\delta T = -TRy,$$

$$\delta T = -\frac{T^2}{F}Ry,$$

welche Gleichung bei richtiger Wahl der Einheiten mit dem Raoult-van't Hoffschen Gesetze identisch ist.

In dem sub (1) (Seite 194) genannten Fall ist dieselbe Schlussfolgerung nicht gestattet, weil unter dem kleinen Druck p_0 das System nicht betrachtet werden kann als ein Gemisch von zwei unabhängigen Gasen. In den Grössen η, ε und v und deshalb auch in ζ_0 besteht keine Diskontinuität für $x = c$. Der Wert von ζ_0 kann also immer ausgedrückt werden durch $\alpha + \beta y$ für unendlich kleine y, wenn $\zeta_0 = \alpha$ für $y = 0$.

Die Gleichgewichtsbedingung (4b) wird dann:

$$\zeta_1 = \alpha + P,$$

d. h. man bekommt für unendlich kleine y dieselbe Beziehung zwischen p und T, wie für $y = 0$.

Der prinzipielle Unterschied zwischen den beiden betrachteten Fällen besteht aber nicht darin, dass im ersten Fall die gelöste Substanz ein Bestandteil des Lösungsmittels ist, sondern darin, dass die Lösung nicht in ein Gemisch von zwei unabhängigen Gasen verwandelt werden kann, welche dieselbe Zusammensetzung haben wie die Ver-

bindungen oder Elemente, welche wir als Lösungsmittel und gelöste Substanz betrachten. Wir können, auch wenn die gelöste Substanz ein Bestandteil des Lösungsmittels ist, die zwei folgenden Gruppen unterscheiden:

1. Die Molekeln des Lösungsmittels werden durch Verdampfung (und wenigstens teilweise auch durch Verflüssigung) bei der Schmelztemperatur gespalten in ihre Bestandteile. Beispiele sind die Lösungen von H_2O in $HBr = 2H_2O$, H_2O in $CaCl_2 = 6H_2O$, Cl_2 in $J = Cl_3$.

2. Das Lösungsmittel zersetzt sich nicht bei der Schmelztemperatur: S in CS_2 gelöst, O_2 in flüssigem N_2O etc.:

Auf die erste Gruppe kann das Raoultsche Gesetz nicht, auf die zweite ohne irgend welche Beschränkung angewendet werden.

Die Lösung von Jod in Jodmonochlorid scheint auf der Grenze zu stehen. Frühere Beobachtungen haben gezeigt, dass sich das JCl wie eine Substanz der ersten Gruppe verhält, was Dampfspannung, Zusammensetzung der Dämpfe etc. betrifft. Man kann nicht umhin wegen der Kontinuität in allen Eigenschaften für den Schmelzpunkt eine vertikale Tangente an der Linie $(x.T)$ anzunehmen, bei sehr grossen Verdünnungen ist daher das Raoultsche Gesetz gewiss nicht anwendbar.

Auf der anderen Seite jedoch ist experimentell gefunden, dass bei mässiger Verdünnung für die Lösungen von Jod in JCl das Raoultsche Gesetz, wenigstens annähernd, gültig ist, dass also die Formel (7):

$$\left(\frac{\partial \zeta_1}{\partial T} - \frac{\partial Z}{\partial T}\right)\delta T = -TRy$$

auf diesen Fall angewendet werden kann. Deshalb können wir, dem umgekehrten Weg folgend, aus (7) und $\zeta_{1T} = Z_T$ ableiten:

$$\zeta_1 = Z - RTy$$

und mittelst (4b):

$$\zeta_0 - y\frac{\partial \zeta_0}{\partial y} = Z - P - RTy = K - RTy.$$

Aus dieser Gleichung folgt durch Integration:

$$\frac{\zeta_0}{y} = \frac{K}{y} + RTly + M$$

oder:

$$\zeta_0 = K + My + RTyly,$$

identisch mit (5), welche für sehr kleines y wird:

$$\zeta_0 = K + (L - RT)y + RTyly.$$

Die berechnete Entropie des bei der Schmelztemperatur in Gasform gebrachten Gemisches enthält also denselben Ausdruck $RTyly$, welcher auch in der Entropie des Gasgemisches unter dem Druck p_0 vorkommt, und durch welchen die in kleiner Menge zugegebene (gelöste) Substanz, also hier das J_2, zur Geltung kommt. Dieser Ausdruck wird nicht null, wenn y gegen 0 *konvergiert*.

Es ist daher, als ob das zugefügte Jod in sehr kleinen Mengen nicht unabhängig von dem JCl besteht, in grösseren dagegen wohl. Um dieses zu erklären, nehmen wir an, im Einklang mit früheren Erfahrungen[1]), dass das Jodmonochlorid *bei der Schmelztemperatur sehr wenig dissociiert ist*, und dass, während sehr kleine Jodmengen durch diese Dissociation beeinflusst werden, etwas grössere sich dem entstandenen Komplexe gegenüber wie eine indifferente Substanz verhalten.

Auch in der Form der Kurve $(x.T)$ für JCl, $J \leftrightarrows Cl_x$, Dampf (s. Fig. 3) auf der einen, und für JCl_3, $J \leftrightarrows Cl_x$, Dampf[2]); $HBr.2H_2O$, $HBr \leftrightarrows xH_2O$, Dampf[3]); $CaCl_2.6H_2O$, $CaCl_2 \leftrightarrows xH_2O$, Dampf[4]) auf der anderen Seite, zeigt sich ein grosser Unterschied. Wäre das Raoultsche Gesetz streng gültig, so würde eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von JCl, durch je eine von zwei verschiedenen Substanzen, z. B. J_2 und JCl_3, in Form einer Beziehung zwischen x und T gezeichnet, zu zwei im Schmelzpunkt von JCl sich schneidenden Hyperbeln Anlass geben, welche jedoch wenig von Geraden abweichen würden, weil die Schmelzpunkterniedrigung τ (s. S. 192) den zugefügten Substanzmengen genau, und also der Änderung von x nahezu proportional ist. Die Kurve für JCl nähert sich dieser Form, während die anderen oben genannten gar nicht damit übereinstimmen. In ähnlichen Fällen könnte also, wenn unsere Hypothese richtig, schon ein Blick auf die Kurve (x, T) Aufschluss geben über den Dissociationszustand der als feste Phase vorhandenen Verbindung.

Mit grosser Wahrscheinlichkeit ergiebt sich deshalb, dass das Jodmonochlorid im gasförmigen, und a fortiori auch im flüssigen Zustande nur als in geringem Masse dissociiert zu betrachten ist, im Gegensatz zum Jodtrichlorid.

---

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 16.

[2]) Rec. trav. chim. **7**, Pl. I, Fig. 1, 2. Diese Zeitschr. **3**, 14.

[3]) Rec, trav. chim. **5**, Pl. Fig. V. Diese Zeitschr. **2**, 454.

[4]) Rec. trav. chim. **8**, Pl. I. Diese Zeitschr. **4**, Taf. II.

Delft, Juni 1892.

Über die Konfigurationen der Polymethylenringe.

Von

H. Sachse.

(Mit 9 Textfiguren.)

In den Methylenringen hat man es nur mit Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen und nur mit einfachen Bindungen zu thun. Sie bieten in der Stereochemie der ringförmigen Atomgruppierungen die einfachsten Probleme, insofern sie möglichst wenig Voraussetzungen nötig machen. In nachstehender Arbeit ist die Frage nach den Konfigurationen der Methylenringe mathematisch behandelt. Lässt man, wie es bisher geschehen, die Resultate gelten, die man erhält, wenn man die bekannten Kekuléschen Kugelmodelle zu Ringen zu vereinigen sucht, so legt man damit — bewusst oder unbewusst — gewisse spezielle Eigenschaften, die den Modellen anhaften, den Atomen bei. Die mathematische Behandlung gestattet aber, von den speziellen, zufälligen Eigentümlichkeiten der Modelle ganz abzusehen und die zunächst in den Kauf genommenen Annahmen auf das Mass des notwendigen zurückzuführen. Ein sicheres Vorwärtsschreiten in diesen Gebieten ist nur dann möglich, wenn man Schritt für Schritt sich auf dies notwendige Mass der Annahmen beschränkt, und demgemäss für ein jedes Theorem festzustellen sucht, welche Voraussetzungen es zu wirklich unumgänglichen Bedingungen hat.

So muss z. B. der Satz, dass sich der Ringschliessung ein in der Reihenfolge vom Pentamethylen zum Tetra-, zum Trimethylen wachsender Widerstand entgegensetzt, als eine Konsequenz der Theorie erscheinen. Da nun in den Kekuléschen Modellen bei der üblichen Art, sie zu verbinden, durch die Elastizität der Drähte zufällig ebenfalls ein solcher Widerstand geleistet wird, so hat man daraus geschlossen, dass in den Atomen die Sitze der Affinitäten einer ähnlichen elastischen Ablenkung, wie die Drähte des Modells, fähig seien. Wenn nun im nachstehenden gezeigt wird, dass auch ohne eine solche Annahme diese wachsende Spannung ihre Erklärung findet, so ist damit in unseren bisherigen Voraussetzungen ein entbehrlicher Bestandteil nachgewiesen.

Scheidet man diesen aus, so bleibt als hinreichend die Aussage übrig, dass die Affinitäten des Kohlenstoffatoms eine bestimmte Richtung behaupten, nämlich die vom Mittelpunkte nach den vier Ecken des regulären Tetraeders, und dass zwei miteinander verbundene Kohlenstoffatome eine bestimmte stabile Gleichgewichtslage besitzen, nämlich die, bei der die Richtungen der beiden verbundenen Affinitäten eine gerade Linie bilden.

Der Satz, dass im Tri-, Tetra-, Pentamethylen die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome in einer Ebene, in den Methylenringen mit höherer Zahl der Kohlenstoffatome dagegen nicht in einer Ebene liegen, erweist sich als gültig, sowohl wenn man festliegende Affinitätsrichtungen, als wenn man, den Modellen folgend, eine Ablenkbarkeit derselben annimmt.

Die Hauptresultate nachstehender Untersuchung sind am Schlusse zusammengestellt. Ein Teil derselben, insbesondere die auf die Isomerieverhältnisse des Hexamethylens bezüglichen, sind bereits an anderer Stelle[1]) ohne die Ableitung mitgeteilt.

Über die Lagerung der Kohlenstoffatome im Hexamethylenmolekül existieren ausser der hier vertretenen Hypothese noch die von A. v. Baeyer[2]) und die von F. Herrmann[3]) aufgestellte. Zu beiden steht die unserige namentlich dadurch im scharfen Gegensatz, dass nach derselben nicht nur ein, sondern mindestens zwei Monosubstitutionsprodukte möglich sind. Unsere bisherigen experimentellen Erfahrungen gestatten noch keine definitive Entscheidung der Frage nach der Zahl der Monosubstitutionsprodukte. Gegenwärtig ist die Existenz zweier Hexahydrobenzoësäuren nicht unwahrscheinlich, indem die von der Benzoësäure aus synthetisch dargestellte Hexahydrobenzoësäure[4]) sich als nicht identisch mit der aus dem Petroleum von Baku stammenden sogenannten Hexanaphtenkarbonsäure[5]), die ebenfalls für eine Hexamethylenkarbonsäure erklärt wird, erwiesen hat. Auch die Derivate beider Säuren, wie der Ester und das Amid, zeigen verschiedene Eigenschaften. Umlagerungsversuche durch Erhitzen mit Salzsäure scheinen leider nur mit der synthetisch dargestellten Säure, aber nicht mit dem Naturprodukt angestellt worden zu sein.

---

[1]) Ber. der Deutschen Chem. Gesellsch. **23,** 1363.

[2]) Ann. der Chem. Pharm. **247,** 103.

[3]) Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. **21,** 1949.

[4]) Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. **24,** 1864 und 2817.

[5]) Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. **23,** 867.

Als Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchungen dienen folgende Voraussetzungen, welche sich direkt an die von van't Hoff begründeten Vorstellungen anschliessen:

Ein jedes Elementaratom besitzt an seiner Oberfläche gewisse Stellen, an denen die chemische Anziehung sich am stärksten äussert, und die wir Affinitätspunkte nennen wollen. Die Valenz eines Elementes ist gleichbedeutend mit der Anzahl solcher Maxima der Anziehung an der Oberfläche des betreffenden Atomes. Eine n-fache Bindung zweier Atome lässt sich dann definieren als eine solche Berührung, bei der sie n Affinitätspunkte gemein haben. Die vier Affinitätspunkte des Kohlenstoffatomes liegen in den Ecken eines regulären Tetraeders, dessen Mittelpunkt der Schwerpunkt des Kohlenstoffatoms ist. Die Lage derselben soll unveränderlich angenommen werden[1]). Die Verbindungslinien des Schwerpunkts mit jenen vier Punkten geben die gegenseitige Lage der vier Hauptanziehungsrichtungen an, d. h. der vier Affinitäten. Stellt man das Kohlenstoffatom durch sein geometrisches Ideal, das reguläre Tetraeder, dar, so ist die Gleichgewichtslage eines einfach gebundenen und frei beweglichen Kohlenstoffatompaares dadurch charakterisiert, dass die beiden Tetraedermittelpunkte mit dem gemeinsamen Eckpunkte in einer Geraden liegen. Um diese Gleichgewichtslage vermögen die beiden Kohlenstoffatome Pendelschwingungen auszuführen. Während bei diesen Schwingungen die Abweichungen von der Gleichgewichtslage vorübergehend sind, können dauernde Abweichungen eintreten, wenn durch Ringschliessung die freie Beweglichkeit der Atome aufgehoben wird. Da nun die Ruhelage der Atome in einem solchen

---

[1]) Eine Ablenkbarkeit der Affinitätsrichtungen im Sinne A. v. Baeyers wäre mit einer Veränderlichkeit der Lage der vier Affinitätspunkte gleichbedeutend. Während also nach A. v. Baeyer jede einzelne Affinität ihre Gleichgewichtslage hat, von der sie abgelenkt werden kann, ist hier nur von der gegenseitigen Gleichgewichtslage zweier Atome die Rede und von der Abweichung der Atome von derselben, bei welcher aber immer die gegenseitige Lage der vier Affinitäten eines und desselben Kohlenstoffatoms vollkommen unverändert bleibt. Bei A. v. Baeyers Standpunkt wird dem Kohlenstoffatom der mechanische Charakter eines elastischen Körpers, nach den hier mitgeteilten Anschauungen der eines Pendels erteilt. Letztere Vorstellung empfiehlt sich durch ihre weit grössere Bestimmtheit, die ohne weiteres eine mathematische Behandlung zulässt. Die bestimmtere Vorstellung ist hier aber auch zugleich die einfachere, da jene andere erst durch eine Reihe weiterer Annahmen zu gleicher Bestimmtheit ausgebildet werden kann. Durch unsere Annahme festliegender Affinitätspunkte kommt endlich auch der „dritte Satz“ der van't Hoffschen Hypothese, dass bei doppelter Bindung die Drehbarkeit in entgegengesetzter Richtung um eine gemeinsame Axe aufgehoben ist, am ungezwungensten zum Ausdruck.

Ringe ebenfalls in gewissem Sinne Gleichgewichtslagen sind, so möge zum Unterschied jene Ruhelage eines **frei beweglichen** Atompaares (wie z. B. im Äthanmolekül) als die „natürliche" Gleichgewichtslage desselben bezeichnet werden.

Es seien D und E die Mittelpunkte zweier durch einfache Bindung zusammenhängender Kohlenstoffatome, F der gemeinsame Affinitätspunkt, so sind DF und EF die Richtungen der beiden Affinitäten, durch welche beide Atome verbunden sind. Demnach würden sich die Schwerpunkte D und E in ihrer natürlichen Gleichgewichtslage befinden, wenn DF und EF in einer Geraden lägen. Die Abweichung einer gegebenen Lage von der natürlichen Gleichgewichtslage wird

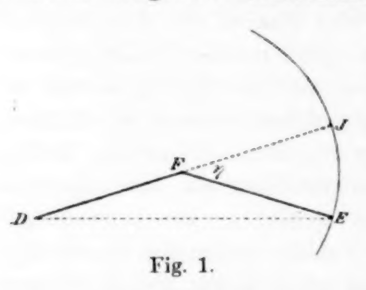


Fig. 1.

also gemessen durch den Winkel η, d. h. durch den Unterschied des Winkels DFE von 180^0. Ebenso ist die Grösse der Abweichung auch gegeben, wenn man statt des Winkels DFE die Grösse der Entfernung DE angiebt. Denn mittelst der Formel

$$DE^2 = 2e^2(1 - \cos DFE) = 2e^2[1 - \cos(180 - \eta)],$$

in welcher $e = DF = EF$, kann man stets die eine Form der Angabe in die andere umwandeln. Die natürliche Gleichgewichtslage ist vor allen anderen Lagen dadurch ausgezeichnet, dass bei derselben die Entfernung DE am grössten ist, nämlich $DE = 2e$; oder auf die Tetraederkante k als Einheit bezogen:

$$DE = 2k \cdot \sqrt{\frac{3}{8}} = k \cdot \sqrt{\frac{3}{2}}.$$

Der Widerstand, welcher bei der Abweichung der Atome von der natürlichen Gleichgewichtslage zu überwinden ist, nimmt mit zunehmender Grösse der Abweichung, oder was dasselbe ist, mit abnehmender Entfernung DE zu. Es ist für unseren Zweck nicht nötig, das Gesetz dieser Abhängigkeit zu kennen. Wie sich herausstellen wird, genügt es festzusetzen, dass die Grösse der Arbeit, welche bei der Ablenkung der Atome geleistet wird, schneller zunimmt, als die Entfernung DE abnimmt. Wenn wir also $DE = y$ setzen und die unbekannte Funktion, welche die Abhängigkeit jener Ablenkungsarbeit von y ausdrückt, mit $f(y)$ bezeichnen, so soll gelten: $\frac{df(y)}{dy} < 0$; $\frac{d^2f(y)}{dy^2} > 0$, so dass:

1. $f(y + \delta) < f(y)$;
2. $f(y) - f(y + \delta) > f(y') - f(y' + \delta)$, wenn $y < y'$.

Es soll nun untersucht werden, welche stereochemischen Eigenschaften den Methylenringen auf Grund dieser Voraussetzungen zukommen. Dabei zeigt es sich, dass unter diesen Methylenringen der sechsgliedrige durch eine Anzahl Eigentümlichkeiten eine Sonderstellung einnimmt.

Es stehen in einem Polymethylenringe je zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch einen gemeinsamen Affinitätspunkt, also in dem entsprechenden ringförmig geschlossenen System von Tetraedern, welches uns als Modell dient, je zwei der letzteren durch einen gemeinsamen Eckpunkt in Berührung. Diejenige Kante eines jeden Tetraeders, welche je zwei dieser die Ringschliessung vermittelnden Punkte verbindet, soll kurz als die „zum Ringe gehörende" Kante bezeichnet werden. Man erkennt, dass in einem solchen Ringe die Beweglichkeit der Atome im Vergleich zu offenen Ketten zwar eingeschränkt, aber doch nicht vollkommen aufgehoben ist, so dass der Ring sehr verschiedene Gestalten annehmen kann, ohne dass der bestehende Zusammenhang der Atome aufgehoben wird. Unter allen diesen Konfigurationen gilt es nun diejenige zu ermitteln, welche die Atome in ihrer Ruhelage darstellt. Da sich nun der Ablenkung der Atome von der natürlichen Gleichgewichtslage ein Widerstand entgegenstellt, so wird diese Konfiguration die Eigenschaft haben, dass in derselben der zur Ablenkung von Atomen erforderliche Aufwand von Arbeit der geringste ist. Diese gesuchte Konfiguration möge die „normale" heissen.

Bei der Drehung eines Tetraeders um die zum Ringe gehörende Kante beschreibt sein Schwerpunkt einen Kreis, durch dessen Mittelpunkt jene Kante senkrecht zur Kreisebene hindurchgeht. Die zum

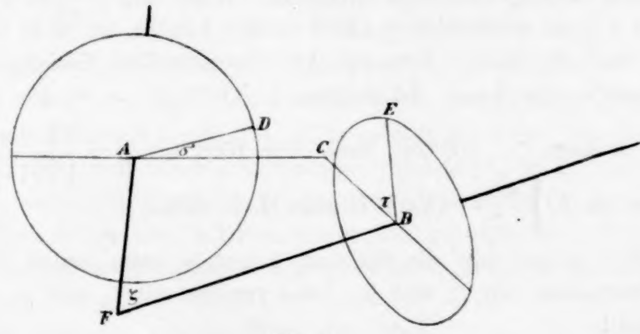


Fig. 2.

Ringe gehörenden Kanten zweier benachbarter Tetraeder stossen in einem Endpunkt aneinander, sie sind also zwei sich schneidende gerade

Linien, und liegen daher bei jeder beliebigen Lage in einer Ebene. Die Radien, deren Endpunkte die beiden Tetraedermittelpunkte sind, mögen mit jener Ebene der beiden Kanten die Winkel σ und τ bilden, während der von den beiden Kanten selbst gebildete Winkel ζ heissen möge. Dann ist die Lage der beiden Schwerpunkte bestimmt durch die Grösse dieser drei Winkel σ, τ und ζ und durch die Lage jener Ebene.

Zunächst stellen wir fest, welche Lage die Schwerpunkte D und E zweier benachbarter Atome bei einer bestimmten gegebenen Grösse des Winkels ζ einnehmen müssen, wenn sie ihrer gegenseitigen natürlichen Gleichgewichtslage so nahe als möglich kommen sollen, oder, was dasselbe ist, wenn ihre Entfernung y so gross werden soll, als es bei dem gegebenen Wert von ζ möglich ist. Die Behandlung dieser Aufgabe, welche später folgt (Beweis I, S. 215 ff.), führt zu nachstehendem Resultat:

Für $\zeta \leq 109^0 28'$ erreicht die Entfernung y ein Maximum, oder, was dasselbe ist, die Ablenkung von der Gleichgewichtslage ein Minimum,

$$\text{wenn } \sigma = 180^0 \text{ und } \tau = 180^0,$$

und zwar wird dann $y = k \cdot \dfrac{\sqrt{2} + a}{\sqrt{2(1 + a^2)}}$; wo $a = \operatorname{tang}\left(\dfrac{180 - \zeta}{2}\right)$.

Für $\zeta > 109^0 28'$ erreicht DE ein Maximum,

$$\text{wenn } \cos\sigma = \cos\tau = -\sqrt{2} \cdot a; \ \tau = 360 - \sigma,$$

und zwar wird dann $y = k \cdot \sqrt{\dfrac{3}{2}}$.

Dies ist aber, wie wir wissen, diejenige Grösse von y, die der natürlichen Gleichgewichtslage entspricht. Wenn also $\zeta \geq 109^0 28'$ ist und σ und τ ganz willkürlich gewählt werden können, so ist es stets möglich, dass die beiden Schwerpunkte die natürliche Gleichgewichtslage zu einander einnehmen. Ist dagegen $\zeta < 109^0 28'$, so ist dies unmöglich, denn so lange $\zeta < 109^0 28'$, bleibt der Wert von $y = \dfrac{\sqrt{2} + a}{\sqrt{2(1 + a^2)}}$ stets kleiner als $k \cdot \sqrt{\dfrac{3}{2}}$. (Nach Beweis II, S. 222.)

Wir wollen nun die Grössen ζ und y beim ersten Paare von Nachbaratomen mit ζ_1 und y_1, beim zweiten mit ζ_2 und y_2 u. s. f. bezeichnen.

Der denkbar günstigste Fall wäre nun der, dass es eine Konfiguration gäbe, in welcher jedes Paar von Nachbaratomen sich in der natürlichen Gleichgewichtslage befände, so dass also $y_1 = y_2 = \cdots\cdot y_n$

$= k \cdot \sqrt{\frac{3}{2}}$ wäre. Dann würde überhaupt keine Arbeit für eine Ablenkung von Atomen verbraucht. Wenn eine solche Lagerung möglich sein soll, so muss nach dem obigen

$$\zeta \geqq 109^\circ 28'$$

sein. Mithin, wenn wir die Summe sämtlicher Winkel

$$\zeta_1 + \zeta_2 + \cdots\cdots \zeta_n = S_n$$

setzen:

$$S_n \geqq n \cdot (109^\circ 28').$$

Nennen wir nun eine ringförmig geschlossene, im übrigen aber beliebig gestaltete Zickzacklinie ein „Raum-n-eck", und zwar ein gleichseitiges, wenn die einzelnen geraden Stücke dieser Zickzacklinie gleich sind, so können wir sagen:

Bei jeder beliebigen Konfiguration bilden im Modell des Trimethylenringes die zum Ringe gehörenden Kanten ein gleichseitiges Dreieck, in dem des Tetramethylenringes ein gleichseitiges Raumviereck, in dem des Pentamethylenringes ein gleichseitiges Raumfünfeck.

Nun ist aber im Raum-n-eck (nach Beweis V, S. 225):

$$S_n \leqq (n - 2) \cdot 180^\circ.$$

Wir können also prüfen, für welche Werte von n unsere Bedingung

$$S_n \geqq n\,(109^\circ 28')$$

erfüllbar ist.

$$S_3 = 180^\circ;\ 180 < 3 \cdot (109^\circ 28') = 328^\circ 41;$$
$$S_4 \leqq 2 \cdot 180 = 360;\ 360 < 4 \cdot (109^\circ 28') = 437^\circ 52';$$
$$S_5 \leqq 3 \cdot 180 = 540;\ 540 < 5 \cdot (109^\circ 28') = 547^\circ 20'.$$

Für den sechsgliedrigen Ring dagegen ist die Bedingung $S_6 \geqq 6\,(109^\circ 28')$ erfüllbar, denn es ist z. B. im ebenen Sechseck:

$$S_6 = 4 \cdot 180 = 720;\ 720 > 6 \cdot (109^\circ 28') = 656^\circ 48'.$$

Wir wissen also jetzt, dass für den drei-, vier-, fünfgliedrigen Methylenring eine solche Konfiguration, in welcher gar keine Abweichungen von der natürlichen Gleichgewichtslage vorkommen, nicht möglich ist. Für den sechsgliedrigen Ring dagegen bleibt vorläufig die Frage noch offen. Wir wollen uns daher zunächst nur mit dem Tri-, Tetra- und Pentamethylen beschäftigen, das Hexamethylen hingegen gesondert behandeln.

Wenn man den grössten Wert, den die Entfernung y für einen gegebenen Winkel ζ bei vollkommen willkürlicher Wahl von σ und τ annehmen kann, s nennt, so dass

$$y_1 \leqq s_1;\ y_2 \leqq s_2;\ \cdots\cdots\cdots y_n \leqq s_n,$$

und wenn $f(y)$ die Arbeit bezeichnet, welche nötig ist, um eine solche Abweichung von der natürlichen Gleichgewichtslage, wie sie der Entfernung y entspricht, zu veranlassen, und $f(s)$ die dem Werte s entsprechende Ablenkungsarbeit, so ist

$$f(y_1) \geqq f(s_1);\ f(y_2) \geqq f(s_2);\ \cdots\cdots f(y_n) \geqq f(s_n);$$

da, wie vorausgesetzt wurde, $f(y)$ abnimmt, wenn y zunimmt. Bei jeder beliebigen Konfiguration ist nun immer die gesamte Ablenkungsarbeit

$$L = f(y_1) + f(y_2) + \cdots\cdots f(y_n).$$

Bildet man daher einen Ausdruck

$$A = f(s_1) + f(s_2) + \cdots\cdots f(s_n),$$

so ist immer $$L \geqq A,$$

wo $L = A$ nur dann, wenn

$$y_1 = s_1;\ y_2 = s_2;\ \cdots\cdots y_n = s_n.$$

Wenn man nun nachweisen kann, dass der Ausdruck A bei einer bestimmten Wahl der Grössen $\zeta_1, \zeta_2 \cdots\cdots \zeta_n$ seinen kleinsten Wert A' erreicht, so ist damit eine untere Grenze gewonnen, unter welche der Betrag von L nie herabsinken kann. Wenn sich dann herausstellt, dass gerade für diese Wahl der Grössen $\zeta_1, \zeta_2 \cdots\cdots \zeta_n$ sich die Gleichungen $y_1 = s_1,\ y_2 = s_2 \cdots\cdots y_n = s_n$ alle zugleich erfüllen lassen, so dass $L = A'$ gemacht werden kann, so muss die hierdurch gegebene Konfiguration die normale sein.

Durch den letzteren glücklichen Umstand, dass gerade für den Minimalwert von A $L = A$ gemacht werden kann, ist es möglich, die Aufgabe zu lösen, ohne dass man die Funktion kennt, welche die Abhängigkeit der Ablenkungsarbeit von der Grösse der Ablenkung ausdrückt.

Nun wollen wir feststellen, für welches System der Werte $\zeta_1, \zeta_2 \cdots\cdots \zeta_n$ der Ausdruck A sein Minimum erreicht. Für die Summe jener Winkel gilt: $S_n \leqq (n-2) \cdot 180^0$. Nun lässt sich leicht zeigen, dass $S_n = (n-2) \cdot 180$ sein muss, wenn A seinen kleinsten Wert annehmen soll. Denn wäre $S_n < (n-2) \cdot 180$, so könnte man irgend einen der Winkel $\zeta_1, \zeta_2 \cdots\cdots \zeta_n$, welcher kleiner als $109^0 28'$ ist (und solche sind im Dreieck, Raumviereck und Raumfünfeck immer vorhanden, weil ja $S_n < n \cdot (109^0 28')$), z. B. ζ_1 so lange durch einen grösseren ersetzen, bis $S_n = (n-2) \cdot 180^0$ ist, wodurch s_1 vergrössert (Beweis II), also $f(s_1)$ verkleinert, also auch der Wert von A verkleinert wird. Dann hätte also A nicht bereits den kleinsten Wert gehabt. Der Minimalwert von A ist also unter denen zu suchen, die

man erhält, wenn

$$\zeta_1 + \zeta_2 + \cdots \zeta_n = (n-2).180^0,$$

d. h., wenn diese Winkelsumme die möglichst grösste, nämlich die des ebenen n-Ecks ist.

Nun hatten wir über die Natur der Funktion $f(y)$ die Voraussetzung gemacht, dass $\frac{df(y)}{dy}$ negativ, $\frac{d^2f(y)}{dy^2}$ positiv ist. Dann gilt das entsprechende auch von $f(s)$, wenn die Werte s eine stetige Folge bilden, d. h., wenn

$$s = k \cdot \frac{\sqrt{2} + \operatorname{tang}\left(\frac{180-\zeta}{2}\right)}{\sqrt{2\left[1 + \operatorname{tang}^2\left(\frac{180-\zeta}{2}\right)\right]}} = \psi(\zeta)$$

eine stetige Funktion von ζ ist, was für $0 < \zeta < 180^0$ in der That der Fall ist. $f(s)$ ist also eine Funktion von ζ, als welche wir sie mit $\varphi(\zeta)$ bezeichnen wollen. Wenn aber $\frac{df(s)}{ds}$ negativ, $\frac{d^2f(s)}{ds^2}$ positiv ist, so ist, wie in Beweis III (S. 223) gezeigt wird, auch $\frac{d\varphi(\zeta)}{d\zeta}$ negativ und $\frac{d^2\varphi(\zeta)}{d\zeta^2}$ positiv. Daraus folgt dann nach Beweis IV (S. 224), dass

$$\varphi(\zeta_1) + \varphi(\zeta_2) + \cdots \varphi(\zeta_n) > n\varphi\left(\frac{\zeta_1 + \zeta_2 + \cdots \zeta_n}{n}\right);$$

d. h. es mögen die Werte $\zeta_1, \zeta_2 \cdots\cdots \zeta_n$ ganz beliebige sein, so wird stets der Betrag von A kleiner, wenn man jedes einzelne Argument ersetzt durch das arithmetische Mittel aus allen zusammen. Der Minimalwert von A ist also unter denen zu suchen, die man erhält, wenn $\zeta_1 = \zeta_2 = \cdots\cdots \zeta_n$. Wenn also der gesuchte Minimalwert erhalten werden soll, so müssen die beiden Bedingungen erfüllt sein:

1. $\zeta_1 + \zeta_2 + \cdots \zeta_n = (n-2) \cdot 180^0$;
2. $\zeta_1 = \zeta_2 = \cdots \zeta_n$.

Diese beiden Bedingungen sind nur auf eine Weise gleichzeitig zu erfüllen. Es muss sein:

$$n \cdot \zeta_1 = (n-2) \cdot 180^0,$$

mithin:

$$\zeta_1 = \zeta_2 = \cdots \zeta_n = \frac{(n-2) \cdot 180^0}{n};$$

d. h. es ergeben sich diejenigen Werte der Winkel ζ, welche man erhält, wenn die zum Ringe gehörenden Kanten ein ebenes (wegen 1.), reguläres (wegen 2.) n-Eck bilden.

Es ist nun noch übrig, zu zeigen, dass in allen drei Fällen thatsächlich eine Konfiguration existiert, für welche $L = A'$ wird.

Die Normalkonfiguration des Trimethylens.

Im Modell des Trimethylenrings bilden die zum Ring gehörigen Kanten ein gleichseitiges Dreieck, die Winkel ζ_1, ζ_2, ζ_3 sind also nicht wie bei den übrigen Methylenringen variabel, sondern konstant $= 60^0$. Es hat A hier überhaupt nur einen Wert.

$$A = A' = f(s_1) + f(s_2) + f(s_3) = \varphi(\zeta_1) + \varphi(\zeta_2) + \varphi(\zeta_3) = 3\varphi(60^0).$$

Nun ist für jede beliebige Konfiguration

$$L = f(y_1) + f(y_2) + f(y_3).$$

Wir suchen eine Konfiguration, für welche $L = A'$ wird. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn $y_1 = s_1$, $y_2 = s_2$, $y_3 = s_3$.

Da nun $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = 60^0$, also kleiner als $109^0 28'$, so wird

$$y_1 = s_1 = \psi(60^0), \text{ wenn } \sigma_1 = 180^0,\ \tau_1 = 180^0,$$

ebenso $$y_2 = s_2 = \psi(60^0), \text{ wenn } \sigma_2 = 180^0,\ \tau_2 = 180^0$$

und $$y_3 = s_3 = \psi(60^0), \text{ wenn } \sigma_3 = 180^0,\ \tau_3 = 180^0.$$

Wenn also eine solche Konfiguration, für welche $L = A'$ wird, möglich sein soll, so müssen diese sechs Forderungen gleichzeitig erfüllbar sein. Es fallen aber die drei Ebenen, deren jede durch je zwei benachbarte zum Ringe gehörende Kanten bestimmt wird, in eine zusammen, denn die drei zum Ringe gehörenden Kanten bilden ja ein Dreieck. Mithin fällt $\wedge \tau_1$ mit σ_2, τ_2 mit σ_3, τ_3 mit σ_1 zusammen. Es bleiben also die drei Forderungen übrig: $\sigma_1 = 180^0$, $\sigma_2 = 180^0$, $\sigma_3 = 180^0$. Diese sind aber gleichzeitig erfüllbar, da die drei Winkel σ_1, σ_2, σ_3 ganz unabhängig voneinander sind.

Die Normalkonfiguration des Trimethylens ist also dadurch charakterisiert, dass die zum Ringe gehörenden Kanten ein gleichseitiges Dreieck bilden, und dass die Schwerpunkte der drei Kohlenstoffatome in derselben Ebene und zwar ausserhalb jenes Dreiecks liegen

$$(\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = 60^0;\ \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 180^0).$$

Die Normalkonfiguration des Tetramethylens.

Damit

$$A = f(s_1) + f(s_2) + f(s_3) + f(s_4) = \varphi(\zeta_1) + \varphi(\zeta_2) + \varphi(\zeta_3) + \varphi(\zeta_4)$$

seinen geringsten Wert A' annimmt, muss $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \zeta_4 = \frac{2 \cdot 180^0}{4}$ $= 90^0$ sein, d. h. für die Winkel müssen die Werte gewählt werden,

die sie haben würden, wenn die zum Ringe gehörenden Kanten ein ebenes, reguläres Viereck, ein Quadrat bilden. Für jede beliebige Konfiguration ist aber

$$L = f(y_1) + f(y_2) + f(y_3) + f(y_4).$$

Wenn nun $L = A'$ möglich sein soll, so muss sein:

$$y_1 = s_1,\ y_2 = s_2,\ y_3 = s_3,\ y_4 = s_4.$$

Da nun $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \zeta_4 = 90^0$, also kleiner als $109^0 28'$ ist, so wird

$$y_1 = s_1 = \psi(90^0),\ \text{wenn}\ \sigma_1 = 180^0,\ \tau_1 = 180^0,$$
$$y_2 = s_2 = \psi(90^0),\ \text{wenn}\ \sigma_2 = 180^0,\ \tau_2 = 180^0,$$
$$y_3 = s_3 = \psi(90^0),\ \text{wenn}\ \sigma_3 = 180^0,\ \tau_3 = 180^0,$$
$$y_4 = s_4 = \psi(90^0),\ \text{wenn}\ \sigma_4 = 180^0,\ \tau_4 = 180^0.$$

Diese acht Forderungen müssen gleichzeitig erfüllbar sein. Wenn aber die zum Ringe gehörenden Kanten ein ebenes Viereck bilden, so fallen die Ebenen, welche immer durch je zwei sich schneidende zum Ringe gehörende Kanten bestimmt sind, alle in eine zusammen. Mithin fällt $\wedge\ \tau_1$ mit σ_2, τ_2 mit σ_3, τ_3 mit σ_4, τ_4 mit σ_1 zusammen. Es bleiben also die vier Forderungen übrig: $\sigma_1 = 180^0$, $\sigma_2 = 180^0$, $\sigma_3 = 180^0$, $\sigma_4 = 180^0$. Diese sind aber gleichzeitig erfüllbar, da die vier Winkel σ_1, σ_2, σ_3, σ_4 voneinander unabhängig sind.

Die Normalkonfiguration des Tetramethylens ist also dadurch charakterisiert, dass die vier zum Ringe gehörenden Kanten ein ebenes (wegen $\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 + \zeta_4 = 360^0$), reguläres (wegen $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \zeta_4$) Viereck bilden, und dass die Schwerpunkte der vier Tetraëder in derselben Ebene wie jenes Quadrat und zwar ausserhalb desselben liegen

$$(\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \zeta_4 = 90^0;\ \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = 180^0).$$

Die Normalkonfiguration des Pentamethylens.

In ganz analoger Weise, wie im vorhergehenden Falle, ergiebt sich, dass A seinen kleinsten Wert A' annimmt, wenn $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \zeta_4 = \zeta_5 = \frac{3 \cdot 180}{5} = 108^0$, und dass $L = A'$ wird, wenn $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = 180^0$. Alle diese Forderungen sind aber gleichzeitig erfüllbar. In der Normalkonfiguration des Pentamethylens bilden also die fünf zum Ringe gehörenden Kanten ein ebenes, reguläres Fünfeck, und die Schwerpunkte der fünf Tetraëder liegen in derselben Ebene und zwar ausserhalb desselben.

In jedem der drei in Rede stehenden Methylenringe sind also alle Kohlenstoffatome gleichberechtigt. Die Abweichung von der natürlichen Gleichgewichtslage ist innerhalb desselben Ringes für jedes Paar von Nachbaratomen dieselbe. Sie lässt sich leicht berechnen. Wenn z. B. in Fig. 3 ABC das Dreieck ist, welches im Trimethylen die drei zum Ringe gehörenden Kanten bilden, und D, E, F die Schwerpunkte der drei Kohlenstoffatome, so sind EC und DC die Richtungen zweier miteinander verbundener Affinitäten. Die Abweichung von der Gleichgewichtslage wird daher gemessen durch den Winkel α.

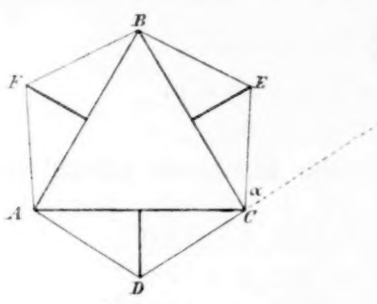


Fig. 3.

$$\alpha = 180 - ECD = 180^0 - [BCA + ECB + DCA].$$

Hierin ist $\wedge BCA = 60^0$, $ECB = DCA = 35^0 16'$.

Beim Tetra- und Pentamethylen tritt für BCA der Winkel des regulären Vierecks (90^0) und Fünfecks (108^0) ein, während das übrige unverändert bleibt. Wir erhalten also die Formel:

$$\alpha = 180^0 - \left[\frac{n-2}{n} \cdot 180^0 + 2 \cdot (35^0 16')\right] = 109^0 28' - \frac{n-2}{n} \cdot 180^0,$$

wo $n = 3, 4, 5$ sein kann.

$n = 3$ ergiebt $\alpha = 49^0 28'$,

$n = 4$ ergiebt $\alpha = 19^0 28'$,

$n = 5$ ergiebt $\alpha = \ 1^0 28'$.

Für die Entfernung s der Schwerpunkte zweier benachbarter Atome ergiebt unsere Formel $s = k \cdot \frac{\sqrt{2} + a}{\sqrt{2(1 + a^2)}}$, wo $a = \operatorname{tg}\left(\frac{180^0 - \frac{n-2}{n} \cdot 180^0}{2}\right)$ $= \operatorname{tg} \frac{180^0}{n}$, die Werte:

für $n = 3 : s = 1{\cdot}11236 \cdot k$,

für $n = 4 : s = 1{\cdot}20710 . k$,

für $n = 5 : s = 1{\cdot}22462 \cdot k$.

Bevor wir zum Hexamethylen übergehen, wollen wir einige Beweisführungen nachtragen, auf welche im vorhergehenden verwiesen wurde.

I. Wann erreicht die Entfernung der Schwerpunkte D und E zweier benachbarter Tetraëder bei einer bestimmten gegebenen Grösse des Winkels ζ ein Maximum? (Vergl. S. 208.)

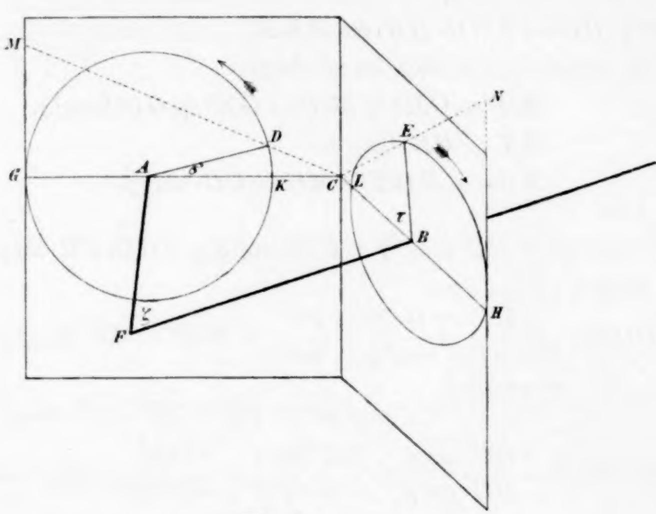


Fig. 4.

Diese Aufgabe soll wegen späterer anderweitiger Anwendungen in etwas allgemeinerer Form behandelt werden, als für den vorliegenden Zweck nötig wäre. In Fig. 4 sei der Radius DA in einer zu FA senkrechten Ebene um A drehbar, und ebenso der Radius EB in einer zu FB senkrechten Ebene um B drehbar. Als Anfangsstellung dieser beiden Radien möge AK und LB gelten (vergl. Figur 5), und die Grösse der Drehungswinkel in der Richtung der Pfeile gerechnet werden.

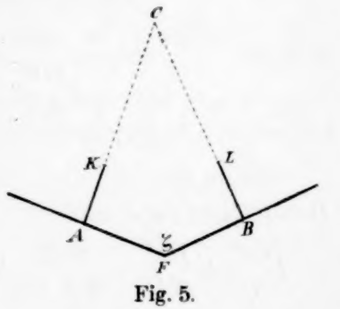


Fig. 5.

Dann soll bedeuten:

$\wedge DAC = \sigma$; $\wedge EBC = \tau$;
$\wedge AFB = \zeta$; $\wedge MCG = \gamma$;
$\wedge NCH = \delta$.

Es soll nun ermittelt werden, welche Stellung die drehbaren Radien DA und EB bei einem gegebenen Winkel ζ einnehmen müssen, damit die Entfernung von D und E am grössten wird. Es ist

$$DE^2 = DC^2 + CE^2 - 2DC \cdot CE \cdot \cos DCE.$$

Hierin ist

$$\cos DCE = \cos MCN = \frac{MC^2 + NC^2 - MN^2}{2MC \cdot NC},$$

wo erstens $MC = \frac{GC}{\cos\gamma}$, zweitens $NC = \frac{HC}{\cos\delta}$ und drittens $MN^2 = MH^2 + HN^2 - 2MH \cdot HN \cdot \cos MHN$.

In letzterem Ausdruck ist wiederum

$$MH^2 = GH^2 + MG^2 = GH^2 + GC^2 \operatorname{tang}^2\gamma.$$
$$HN = CH \cdot \operatorname{tang}\delta.$$
$$MH \cdot \cos MHN = MG = GC \cdot \operatorname{tang}\gamma.$$

Also

$$MN^2 = GH^2 + GC^2 \operatorname{tang}^2\gamma + CH^2 \operatorname{tang}\delta - 2\,GC \cdot HC \cdot \operatorname{tang}\gamma \cdot \operatorname{tang}\delta.$$

Mithin

$$\cos DCE = \frac{1}{\frac{2GC \cdot HC}{\cos\gamma \cdot \cos\delta}}\Big(\frac{GC^2}{\cos^2\gamma} + \frac{HC^2}{\cos^2\delta} - GH^2 - GC^2 \operatorname{tang}^2\gamma$$
$$- CH^2 \operatorname{tang}^2\delta + 2GC \cdot HC \cdot \operatorname{tang}\gamma \cdot \operatorname{tang}\delta\Big);$$

$$2\cos DCE = \frac{GC}{HC} \cdot \frac{\cos\delta}{\cos\gamma} + \frac{HC}{GC} \cdot \frac{\cos\gamma}{\cos\delta} - \frac{GH^2}{GC \cdot HC} \cdot \cos\gamma \cdot \cos\delta$$
$$- \frac{GC}{HC} \cdot \sin^2\gamma \cdot \frac{\cos\delta}{\cos\gamma} - \frac{CH}{GC} \cdot \sin^2\delta \cdot \frac{\cos\gamma}{\cos\delta} + 2\sin\gamma \cdot \sin\delta,$$

oder da $(1 - \sin^2\gamma) = \cos^2\gamma$ und $(1 - \sin^2\delta) = \cos^2\delta$:

$$2\cos DCE = \Big(\frac{GC}{HC} + \frac{HC}{GC} - \frac{GH^2}{GC \cdot HC}\Big) \cdot \cos\gamma \cdot \cos\delta + 2\sin\gamma \cdot \sin\delta.$$

Nun ist $\sin\gamma = \frac{AD}{CD} \cdot \sin\sigma$, $\sin\delta = \frac{BE}{CE} \cdot \sin\tau$

und $\cos\gamma = \frac{AC - AD \cdot \cos\sigma}{CD}$, $\cos\delta = \frac{BC - BE \cdot \cos\tau}{CE}$.

Mithin ist

$$DC \cdot EC \cdot \cos DCE =$$
$$\Big(\frac{GC}{HC} + \frac{HC}{GC} - \frac{GH^2}{GC \cdot HC}\Big)(AC - AD \cdot \cos\sigma)(BC - BE \cdot \cos\tau)$$
$$+ 2AD \cdot BE \cdot \sin\sigma \cdot \sin\tau.$$

Setzt man diesen Ausdruck und ebenso die beiden folgenden

$$DC^2 = AD^2 + AC^2 - 2AC \cdot AD \cdot \cos\sigma,$$
$$EC^2 = EB^2 + CB^2 - 2BC \cdot BE \cdot \cos\tau$$

in die anfangs aufgestellte Gleichung für DE^2 ein, so erhält man:

$$DE^2 = AD^2 + EB^2 + AC^2 + BC^2 - 2AD\cdot AC\cdot\cos\sigma - 2BC\cdot BE\cdot\cos\tau$$
$$-\left(\frac{GC}{HC} + \frac{HC}{GC} - \frac{GH^2}{GC\cdot HC}\right)(AC - AD\cdot\cos\sigma)(BC - BE\cdot\cos\tau)$$
$$-2AD\cdot BE\cdot\sin\sigma\cdot\sin\tau.$$

Setzen wir nun der Kürze halber

$$DE = y,\ AD = r_1,\ EB = r_2,\ AC = c_1,\ BC = c_2,\ GH = d,$$

so ist
$$GC = c_1 + r_1,\ HC = c_2 + r_2,$$
mithin

$$y^2 = r_1{}^2 + r_2{}^2 + c_1{}^2 + c_2{}^2 - 2c_1 r_1\cdot\cos\sigma - 2c_2 r_2\cdot\cos\tau$$
$$-\left(\frac{c_1 + r_1}{c_2 + r_2} + \frac{c_2 + r_2}{c_1 + r_1} - \frac{d^2}{(c_1 + r_1)(c_2 + r_2)}\right)(c_1 - r_1\cos\sigma)(c_2 - r_2\cos\tau)$$
$$-2r_1 r_2\cdot\sin\sigma\cdot\sin\tau,$$

oder wenn wir $\left(\frac{c_1 + r_1}{c_2 + r_2} + \frac{c_2 + r_2}{c_1 + r_1} - \frac{d^2}{(c_1 + r_1)(c_2 + r_2)}\right) = g$ setzen:

$$y^2 = r_1{}^2 + r_2{}^2 + c_1{}^2 + c_2{}^2 - gc_1c_2 + (g\cdot c_2 r_1 - 2c_1 r_1)\cos\sigma$$
$$+ (gc_1 r_2 - 2c_2 r_2)\cos\tau - gr_1 r_2\cdot\cos\sigma\cdot\cos\tau - 2r_1 r_2\cdot\sin\sigma\cdot\sin\tau,$$

oder in leicht verständlicher Abkürzung:

$$y^2 = A + B\cdot\cos\sigma + C\cdot\cos\tau + D\cdot\cos\sigma\cdot\cos\tau + E\cdot\sin\sigma\cdot\sin\tau.$$

Man überzeugt sich leicht, dass die Radien AD und BE in jedem beliebigen Quadranten stehen können, ohne dass der obige Ausdruck seine Gültigkeit verliert, wenn man nur die Linien, welche von demselben Punkt aus in entgegengesetzter Richtung abgetragen werden, mit entgegengesetztem Vorzeichen in die Rechnung einführt.

Wenn nun y^2 seinen grössten Wert annimmt, so ist dies auch für y der Fall.

Diejenigen Werte von σ und τ, für welche der Wert von y^2 ein Maximum erreicht, müssen folgenden drei Bedingungen genügen, von denen jede die Voraussetzung der folgenden ist:

1. Die partiellen Differentialquotienten des obigen Ausdrucks nach σ und τ müssen für diese Werte von σ und τ gleich 0 sein, d. h. diese Werte müssen Wurzeln der Gleichungen $\frac{\partial y}{\partial\sigma} = 0$ und $\frac{\partial y}{\partial\tau} = 0$ sein.

2. Der aus den partiellen zweiten Differentialquotienten gebildete Ausdruck

$$\left(\frac{\partial^2 y}{\partial\sigma\cdot\partial\tau}\right)^2 - \frac{\partial^2 y}{\partial\sigma^2}\cdot\frac{\partial^2 y}{\partial\tau^2} = M$$

muss für diese Werte negativ oder gleich 0 sein.

3. $\frac{\partial^2 y}{\partial \sigma^2}$ $\left(\text{und ebenso } \frac{\partial^2 y}{\partial \tau^2}\right)$ **muss ebenfalls negativ sein**, oder wenn gleich 0, so muss der erste höhere Differentialquotient, welcher nicht gleich 0 ist, von gerader Ordnung und negativ sein.

Zunächst sind also die partiellen Differentialquotienten von y^2 nach σ und τ gleich 0 zu setzen und aus diesen beiden Gleichungen σ und τ zu bestimmen.

$$1.\quad \frac{\partial y}{\partial \sigma} = -B\cdot\sin\sigma - D\sin\sigma\cdot\cos\tau + E\cdot\cos\sigma\cdot\sin\tau = 0,$$

oder wenn wir durch sin σ dividieren:

$$-B - D\cdot\cos\tau + E\cdot\operatorname{ctg}\sigma\cdot\sin\tau = 0,$$

$$\operatorname{ctg}\sigma = \frac{B + D\cdot\cos\tau}{E\cdot\sin\tau}.$$

Da bei der Ableitung dieses Ausdrucks durch sin σ und sin τ dividiert wurde, so ist derselbe für $\sin\sigma = 0$ oder $\sin\tau = 0$ ungültig, weil nicht durch 0 dividiert werden darf. Es ist daher später noch durch eine besondere Prüfung zu ermitteln, ob diesen Fällen ein Maximum entspricht.

$$2.\quad \frac{\partial y}{\partial \tau} = -C\cdot\sin\tau - D\cdot\cos\sigma\cdot\sin\tau + E\cdot\sin\sigma\cdot\cos\tau = 0,$$

woraus
$$\operatorname{ctg}\tau = \frac{C + D\cdot\cos\sigma}{E\cdot\sin\sigma},$$

wo für die Fälle $\sin\sigma = 0$ und $\sin\tau = 0$ dasselbe wie oben gilt.

Mithin ist

$$\operatorname{ctg}^2\tau = \frac{\cos^2\tau}{1-\cos^2\tau} = \frac{(C + D\cdot\cos\sigma)^2}{E^2(1-\cos^2\sigma)}.$$

$$E^2(1-\cos^2\sigma)\cos^2\tau = (C + D\cdot\cos\sigma)^2(1-\cos^2\tau),$$

woraus folgt:

$$\cos = \tau \frac{C + D\cdot\cos\sigma}{\sqrt{E^2(1-\cos^2\sigma) + (C + D\cdot\cos\sigma)^2}}.$$

In gleicher Weise ergiebt sich aus 1.:

$$\operatorname{ctg}^2\sigma = \frac{\cos^2\sigma}{1-\cos^2\sigma} = \frac{(B + D\cdot\cos\tau)^2}{E^2(1-\cos^2\tau)},$$

$$E^2(1-\cos^2\tau)\cdot\cos^2\sigma = (B + D\cdot\cos\tau)^2(1-\cos^2\sigma).$$

Setzt man in diese Gleichung den obigen Ausdruck für $\cos\tau$ ein, und benutzt die Abkürzungen: $(1-\cos^2\sigma) = v$, $(C + D.\cos\sigma) = w$, so ist:

$$E^2\left(1-\frac{w^2}{E^2v+w^2}\right)\cdot\cos^2\sigma=\left(B+\frac{D\cdot w}{\sqrt{E^2v+w^2}}\right)^2.v,$$

$$E^2\cos^2\sigma\cdot\frac{E^2v}{E^2v+w^2}=\frac{(B\sqrt{E^2v+w^2}+D\cdot w)^2\cdot v}{E^2v+w^2},$$

$$E^4\cos^2\sigma=(B\cdot\sqrt{E^2v+w^2}+D\cdot w)^2,$$

$$E^2\cos\sigma=B\cdot\sqrt{E^2v+w^2}+D\cdot w,$$

$$(E^2\cos\sigma-D\cdot w)^2=B^2(E^2v+w^2).$$

Setzt man die Ausdrücke für v und w wieder ein, so gelangt man nach einigen einfachen Operationen zu einer Gleichung der Form:

$$P\cdot\cos^2\sigma+Q\cdot\cos\sigma=R,$$

wo $P=(E^2-D^2)(B^2+E^2-D^2)$, $Q=-2\cdot CD\cdot(B^2+E^2-D^2)$
$R=B^2(C^2+E^2)-C^2D^2$.

Aus dieser Gleichung erhält man:

$$\cos\sigma=\pm\sqrt{\left(\frac{Q}{2P}\right)^2+\frac{R}{P}}-\frac{Q}{2P}.$$

Nun war aber:

$$B=g\cdot c_2\,r_1-2\,c_1\,r_1;\quad C=g\cdot c_1\,r_2-2\,c_2\,r_2;\quad D=-g\cdot r_1\,r_2;$$
$$E=-2\,r_1\,r_2.$$

In unserem Falle sind nun r_1 und r_2 gleich der Entfernung des Tetraëderschwerpunktes von der Kante. Es ist also $r_1=r_2$; ferner auch $c_1=c_2$, so dass man die Indices weglassen kann. Dann wird $B=(g-2)\,cr$, $C=(g-2)\,cr$, $D=-gr^2$, $E=-2r^2$. Es ist also $B=C$ und mithin $R=B^2(B^2+E^2-D^2)$.

Nun ist aber $r=\frac{k}{2\sqrt{2}}$, wo k die Länge der Tetraëderkante ist.

$$c=\frac{r\sqrt{2}}{\operatorname{tang}\frac{ACB}{2}}=\frac{k}{2\operatorname{tang}\frac{ACB}{2}}=\frac{k}{2\operatorname{tang}\left(\frac{180-\zeta}{2}\right)},$$

oder wenn wir $\operatorname{tang}\frac{180-\zeta}{2}=a$ setzen: $c=\frac{k}{2a}$,

$$g=2-\frac{d^2}{(r+c)^2}=2-\left(\frac{2(r+c)\sin\left(\frac{180-\zeta}{2}\right)}{r+c}\right)^2=2-4\sin^2\left(\frac{180-\zeta}{2}\right)$$

$$=2-\frac{4a^2}{1+a^2}=\frac{2-2a^2}{1+a^2}.$$

Unter Benutzung dieser Ausdrücke für r, c, g erhält man

$$B = C = -k^2 \cdot \frac{a}{(1+a^2)\sqrt{2}}, \quad D = -\frac{k^2}{4} \cdot \frac{(1-a^2)}{(1+a^2)}, \quad E = -\frac{k^2}{4},$$

also $$\frac{Q}{2P} = \frac{BD}{E^2 - D^2} = -\frac{(g-2)gc}{(4-g^2)r} = -\frac{1-a^2}{a\sqrt{2}},$$

und $$\frac{R}{P} = \frac{B^2}{E^2 - D^2} = \frac{(g-2)^2 c^2}{(4-g^2)r^2} = 2;$$

mithin $$\cos\sigma = \pm\frac{1+a^2}{a\sqrt{2}} + \frac{1-a^2}{a\sqrt{2}} = \frac{\pm(1+a^2)+(1-a^2)}{a\sqrt{2}}$$

also entweder $$\cos\sigma = -\sqrt{2}\,a = -\sqrt{2}\,.\,\mathrm{tang}\left(\frac{180-\zeta}{2}\right)$$

oder $$\cos\sigma = +\frac{\sqrt{2}}{a} = \frac{\sqrt{2}}{\mathrm{tang}\left(\frac{180-\zeta}{2}\right)}.$$

In die Gleichung $\cos\tau = \dfrac{C + D\cos\sigma}{\sqrt{E^2(1-\cos^2\sigma)+(C+D\cos\sigma)^2}}$ eingesetzt,

liefert der erste Ausdruck: $\cos\tau = -\sqrt{2}\cdot a$,

und der zweite: $$\cos\tau = \frac{\sqrt{2}}{a}.$$

Da nun $\cos\sigma = \cos(360-\sigma)$, so umfasst jedes dieser beiden zusammengehörigen Wertpaare von σ und τ drei Fälle: 1) $\sigma = \alpha$, $\tau = \alpha$; 2) $\sigma = \alpha$, $\tau = 360 - \alpha$; 3) $\sigma = 360 - \alpha$, $\tau = 360 - \alpha$, die sich für die weitere Untersuchung zu zwei Fällen zusammenfassen lassen:

$$1)\ \sigma = \tau; \quad 2)\ 360 - \sigma = \tau.$$

Ausserdem ist noch zu untersuchen, ob für die Fälle $\sin\sigma = 0$ und $\sin\tau = 0$ ein Maximum vorhanden ist, da das obige Resultat dieselben nicht mit umfasst. Zunächst ergiebt sich dabei, dass, wenn nur eine der beiden Grössen gleich 0 ist, kein Maximum vorliegt. Denn wenn $\sin\sigma = 0$ ist, $\sin\tau$ aber von 0 verschieden, so ist $\dfrac{\partial y^2}{\partial\sigma} = \sin\tau$, also $\dfrac{\partial y^2}{\partial\sigma} = 0$ nicht möglich. Es bleiben also die Fälle übrig, in denen zugleich $\sin\sigma = 0$ und $\sin\tau = 0$; dann kann sein: 1) $\sigma = 0$, $\tau = 0$; 2) $\sigma = 0$, $\tau = 180$; 3) $\sigma = 180$, $\tau = 180$. Der Fall $\sigma = 180$, $\tau = 0$ ist identisch mit 2), da y^2 eine symmetrische Funktion von σ und τ ist.

Es sind also im ganzen folgende sieben Fälle auf die Bedingung 2. und 3. zu prüfen:

1. $\cos\sigma = \cos\tau = -\sqrt{2}\,a,\ \sigma = \tau;$
dann ist $G^2 = q^2(a^2 - 4a^4 - 1)^2,\ H = K = q(1 - 3a^2 - 4a^4),$
wo $G = \frac{\partial^2 y^2}{\partial\sigma\,.\,\partial\tau},\ H = \frac{\partial^2 y^2}{\partial\sigma^2},\ K = \frac{\partial^2 y^2}{\partial\tau^2},\ q = \frac{k^2}{4(1+a^2)}.$
2. $\cos\sigma = \cos\tau = -\sqrt{2}\,a,\ \sigma = 360^0 - \tau;$
dann ist $G^2 = q^2(1 - 5a^2)^2,\ H = K = q(-1 - a^2).$
3. $\cos\sigma = \cos\tau = \frac{\sqrt{2}}{a},\ \sigma = \tau;$
dann ist $G^2 = q^2(-5 + a^2)^2,\ H = K = q(1 + a^2).$
4. $\cos\sigma = \cos\tau = \frac{\sqrt{2}}{a},\ \sigma = 360^0 - \tau;$
dann ist $G^2 = q^2\left(-\frac{4}{a^2} + 1 - a^2\right)^2,\ H = K = q\left(3 + \frac{4}{a^2} + a^2\right)$
5. $\cos\sigma = \cos\tau = 1,\ \sigma = \tau = 0^0;$
dann ist $G^2 = q^2(-1 - a^2)^2,\ H = K = q(1 + 2\sqrt{2}\,a - a^2).$
6. $\cos\sigma = 1,\ \cos\tau = -1,\ \sigma = 0^0,\ \tau = 180^0;$
dann ist $G^2 = q^2(1 + a^2)^2,\ H = q(-1 + 2\sqrt{2}a + a^2),$
$K = q(-1 - 2\sqrt{2}a + a^2);$
7. $\cos\sigma = \cos\tau = -1,\ \sigma = \tau = 180^0;$
dann ist $G^2 = q^2(-1 - a^2)^2,\ H = K = q(1 - 2\sqrt{2}\,a - a^2).$

Daraus folgt:
1. $M = -$ für $a > \frac{1}{\sqrt{2}},\ K = -$ für $a > \frac{1}{2}.$
2. $M = -$ für $a < \frac{1}{\sqrt{2}},\ K = -$ für beliebiges a.
3. $M = -$ für $a > \sqrt{2},\ K = +$ für beliebiges a.
4. $M = -$ für beliebiges a, $k = +$ für beliebiges a.
5. $M = -$ für $a < \sqrt{2},\ K = -$ für $a > (\pm\sqrt{3} + \sqrt{2}).$
6. $M = +$
7. $M = -$ für $a > \frac{1}{\sqrt{2}},\ K = -$ für $a > (\pm\sqrt{3} - \sqrt{2}).$

Demnach wären unsere oben aufgestellten Bedingungen nur in den Fällen 1., 2., 7. für ein bestimmtes Gebiet erfüllbar. Von diesen fällt wiederum 1. weg, weil $\cos\sigma = -\sqrt{2}a$ für $a > \frac{1}{\sqrt{2}}$ grösser als 1 ist, also nur imaginäre Werte von σ liefert.

Die Entfernung DE erreicht also ein Maximum

für $a \leqq \frac{1}{\sqrt{2}}$, d. h. für $\zeta \geqq 109^0\,28'$, wenn $\cos\sigma = \cos\tau = -\sqrt{2}\,a$,

$$\sigma = 360^0 - \tau;$$

für $a \geqq \frac{1}{\sqrt{2}}$, d. h. für $\zeta \leqq 109^0\,28'$, wenn $\cos\sigma = \cos\tau = -1$, $\sigma = \tau$

$$= 180^0;$$

für $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$ fallen beide Forderungen zusammen.

Da sich nun in $a = \text{tg}\,\frac{ACB}{2} = \text{tg}\,\frac{180^0 - \zeta}{2}$ der Winkel ζ nur zwischen 0^0 und 180^0, also $\frac{ACB}{2}$ nur zwischen 0^0 und 90^0 bewegt, so giebt es nur positive Werte von a. Mithin haben wir für jeden möglichen Wert von a, also auch von ζ, ein Maximum gefunden, und zwar nur eines. Dasselbe muss also thatsächlich immer den grössten Wert von y für den betreffenden $\wedge\,\zeta$ darstellen.

Unsere Formel

$$y^2 = A + B.\cos\sigma + C.\cos\tau + D\cos\sigma.\cos\tau + E.\sin\sigma.\sin\tau$$

oder
$$y^2 = \frac{k^2}{4} + \frac{k^2}{1+a^2} - \frac{k^2 a}{\sqrt{2}(1+a^2)}\cdot\cos\sigma - \frac{k^2 a}{\sqrt{2}(1+a^2)}\cdot\cos\tau$$
$$- \frac{k^2(1-a^2)}{4(1+a^2)}\cdot\cos\sigma.\cos\tau - \frac{k^2}{4}\cdot\sin\sigma.\sin\tau$$

geht dann über

für $\zeta \geqq 109^0\,28'$ in $y^2 = k^2.\frac{3}{2}$, $y = k.\sqrt{\frac{3}{2}}$;

für $\zeta \leqq 109^0\,28'$ in $y^2 = k^2\cdot\frac{(\sqrt{2}+a)^2}{2(1+a^2)}$, $y = k\cdot\frac{\sqrt{2}+a}{\sqrt{2(1+a^2)}}$,

wo $a = \text{tang}\left(\frac{180-\zeta}{2}\right)$ und wo der Ausdruck $\sqrt{2(1+a^2)}$ positiv zu nehmen ist, da der Natur unserer Aufgabe nach y immer positiv ist.

II. Beweis, dass der Wert des soeben gefundenen Ausdrucks $\frac{\sqrt{2}+x}{\sqrt{2(1+x^2)}}$, den wir s nennen wollen, für $\zeta < 109^0\,28'$ mit wachsendem ζ wächst, und für $\zeta = 109^0\,28'$ sein Maximum erreicht.

Es ist $s = \frac{\sqrt{2}+x}{\sqrt{2(1+x^2)}}$, wo $x = \text{tang}\left(\frac{180-\zeta}{2}\right)$,

also $$\frac{ds}{d\zeta} = \frac{ds}{dx}\cdot\frac{dx}{d\zeta} = \frac{1-\sqrt{2}\,x}{(1+x^2)\sqrt{1+x}}\cdot\frac{-1}{2\cos^2\left(\frac{180-\zeta}{2}\right)}$$

$$= \frac{1-\sqrt{2}\,x}{(1+x^2)\sqrt{1+x^2}}\left(-\frac{1+x^2}{2}\right) = \frac{-1+\sqrt{2}\,x}{2\sqrt{1+x^2}}.$$

Hierin ist der Nenner immer positiv zu nehmen (s. o.); der Zähler wird aber positiv, sobald $\sqrt{2}\,x > 1$, d. h. $x > \frac{1}{\sqrt{2}}$, mithin auch der ganze Ausdruck $\frac{ds}{d\zeta}$ positiv für $x > \frac{1}{\sqrt{2}}$, d. h. für $\zeta < 109^{0}\,28'$.

$\frac{ds}{d\zeta} = 0$ gesetzt ergiebt $\frac{1}{\sqrt{2}} = x$, d. h. $\zeta = 109^{0}\,28'$; wenn daher $\frac{d^2s}{d\zeta^2}$ negativ ist, so stellt der zu $\zeta = 109^{0}\,28'$ gehörige Wert von s einen Maximalwert dar.

Es ist

$$\frac{d^2s}{d\zeta^2} = \left(\frac{2(1-\sqrt{2}x)}{(1+x^2)\sqrt{1+x^2}} + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{1+x^2}}\right)\cdot\left(\frac{-1}{2\cos^2\left(\frac{180-\zeta}{2}\right)}\right)$$

$$\frac{2(-1+\sqrt{2}x)x}{\sqrt{1+x^2}} - \frac{2\sqrt{2}(1+x^2)}{\sqrt{1+x^2}} = \frac{-2(\sqrt{2}+x)}{\sqrt{1+x^2}}.$$

Dieser Ausdruck ist aber negativ für jedes positive x.

III. Beweis, dass $\frac{d\varphi(\zeta)}{d\zeta}$ negativ, $\frac{d^2\varphi(\zeta)}{d\zeta^2}$ positiv, wenn $\frac{df(s)}{ds}$ negativ und $\frac{d^2f(s)}{ds^2}$ positiv ist.

Nach II. ist für $\zeta < 109^{0}\,28'$ $\frac{ds}{d\zeta} = +Q$, $\frac{d^2s}{d\zeta^2} = -R$, wo Q und R positive Grössen bedeuten. Nun ist $\frac{d\varphi(\zeta)}{d\zeta} = \frac{df(s)}{ds}\cdot\frac{ds}{d\zeta} = \frac{df(s)}{ds}\cdot Q$, wenn also $\frac{df(s)}{ds} = -S$, d. h. negativ ist, dann ist auch $(-S)\cdot Q$ negativ.

$$\frac{d^2\varphi(\zeta)}{d\zeta^2} = \frac{d\left(\frac{df(s)}{ds}\cdot\frac{ds}{d\zeta}\right)}{d\zeta} = \frac{d^2f(s)}{ds^2}\cdot\frac{ds}{d\zeta} + \frac{df(s)}{ds}\cdot\frac{d^2s}{d\zeta^2}$$

$$= \frac{d^2f(s)}{ds^2}\cdot Q + (-R)\cdot(-S) = \frac{d^2f(s)}{ds^2}\cdot Q + T, \text{ wo } T \text{ positiv.}$$

Der Ausdruck ist also sicher positiv, wenn $\frac{d^2 f(s)}{ds^2}$ positiv oder gleich 0 ist. Natürlich muss $\zeta < 109^\circ 28'$ sein. Selbst für negative Werte von $\frac{d^2 f(s)}{ds^2}$ wäre noch $\frac{d^2\varphi(\zeta)}{d\zeta^2}$ positiv, wenn

$$\left|\frac{d^2 f(s)}{ds^2}\right| < \frac{R\cdot S}{Q} \text{ d. h. } \frac{\frac{d^2 f(s)}{ds}}{\frac{df(s)}{ds}} < \frac{\frac{d^2 s}{d\zeta^2}}{\frac{ds}{d\zeta}}.$$

IV. Beweis, dass $\varphi(\zeta_1)+\varphi(\zeta_2)+\cdots\varphi(\zeta_n) > n\varphi\left(\frac{\zeta_1+\zeta_2+\cdots\zeta_n}{n}\right)$.

Nach III. ist $\frac{d\varphi(\zeta)}{d\zeta}$ negativ, $\frac{d^2\varphi(\zeta)}{d\zeta^2}$ positiv, so dass

1. $\varphi(\zeta+\delta) < \varphi(\zeta)$,
2. $\varphi(\zeta)-\varphi(\zeta+\delta) > \varphi(\zeta')-\varphi(\zeta'+\delta)$, wenn $\zeta<\zeta'$.

Aus 2. ergiebt sich aber sofort

$$\varphi(\zeta)+\varphi(\zeta'+\delta) > \varphi(\zeta+\delta)+\varphi(\zeta'), \text{ wo } \zeta<\zeta',$$

oder, wenn man statt $(\zeta'+\delta)$ setzt ζ_1:

$$\varphi(\zeta)+\varphi(\zeta_1) > \varphi(\zeta+\delta)+\varphi(\zeta_1-\delta), \text{ wo } \zeta_1>\zeta.$$

Wählt man nun $\delta=\frac{\zeta_1+\zeta}{2}$, so ist

$$\varphi(\zeta)+\varphi(\zeta_1) > \varphi\left(\frac{\zeta+\zeta_1}{2}\right)+\varphi\left(\frac{\zeta+\zeta_1}{2}\right).$$

Es mögen also in einem Ausdruck $z=\varphi(\zeta)+\varphi(\zeta_1)$ ζ und ζ_1 zwei beliebige, aber verschiedene Werte haben, so erhält man stets einen kleineren Betrag von z, wenn man jedes der beiden Argumente durch das arithmetische Mittel $\frac{\zeta+\zeta_1}{2}$ ersetzt.

Der Satz lässt sich aber auch auf eine Summe von beliebig vielen Gliedern ausdehnen. Nach dem obigen ist:

$$\varphi(\zeta)-\varphi(\zeta+\delta) > \varphi(\zeta')-\varphi(\zeta'+\delta), \text{ wo } \zeta<\zeta',$$

folglich auch

$$\varphi(\zeta)-\varphi(\zeta+\delta) > \varphi(\zeta'+\delta)-\varphi(\zeta'+2\delta),$$
$$\varphi(\zeta)-\varphi(\zeta+\delta) > \varphi(\zeta'+2\delta)-\varphi(\zeta'+3\delta),$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\varphi(\zeta)-\varphi(\zeta+\delta) > \varphi(\zeta'+(n-1)\delta)-\varphi(\zeta'+n\delta),$$

$$n\cdot\varphi(\zeta)-n\cdot\varphi(\zeta+\delta) > \varphi(\zeta')-\varphi(\zeta'+n\delta),$$
$$n\cdot\varphi(\zeta)+\varphi(\zeta'+n\delta) > \varphi(\zeta')+n\cdot\varphi(\zeta+\delta),$$

setzt man $\varphi' + n\delta = \zeta_1$, so ist

3. $n\varphi(\zeta) + \varphi(\zeta_1) > \varphi(\zeta_1 - n\delta) + n \cdot \varphi(\zeta + \delta)$.

Es mögen nun in dem Ausdruck

$$A = \varphi(\zeta_1) + \varphi(\zeta_2) + \cdots\cdots \varphi(\zeta_n),$$

die Argumente $\zeta_1, \zeta_2, \cdots\cdots \zeta_n$ verschiedene Werte haben und die Glieder nach der Grösse dieser Argumente geordnet sein, so dass $\zeta_1 < \zeta_2 < \cdots\cdots$, so wird nach dem vorhergehenden der Wert von A kleiner, wenn man statt ζ_1 und ζ_2 das arithmetische Mittel $\frac{\zeta_1 + \zeta_2}{2} = w$ einsetzt.

Der Wert des so erhaltenen Ausdrucks

$$A' = 2\varphi(w) + \varphi(\zeta_3) + \varphi(\zeta_4) + \cdots\cdots\cdots \varphi(\zeta_n)$$

wird wiederum kleiner, wenn man setzt, $w + \delta$ statt w und $\zeta_3 - 2\delta$ statt y_3, wo $\delta < \frac{\zeta_3 - w}{2}$; denn nach der zuletzt gewonnenen Ungleichung (3.) ist

$$2\varphi(w) + \varphi(\zeta_3) > \varphi(\zeta_3 - 2\delta) + 2\varphi(w + \delta), \text{ wenn } \delta < \left(\frac{\zeta_3 - w}{2}\right).$$

Wählt man δ so, dass $\zeta_3 - 2\delta = w + \delta$, d. h. $\delta = \frac{\zeta_3 - w}{3}$, so wird

$$\varphi(\zeta_3 - 2\delta) + 2\varphi(w + \delta) = 3\varphi\left(\frac{\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3}{3}\right),$$

mithin $$2\varphi\left(\frac{\zeta_1 + \zeta_2}{2}\right) + \varphi(\zeta_3) > 3\varphi\left(\frac{\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3}{3}\right).$$

Also auch, da $$\varphi(\zeta_1) + \varphi(\zeta_2) > 2\varphi\left(\frac{\zeta_1 + \zeta_2}{2}\right),$$

$$\varphi(\zeta_1) + \varphi(\zeta_2) + \varphi(\zeta_3) > 3\varphi\left(\frac{\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3}{3}\right).$$

In gleicher Weise fortfahrend kann man dann mit Hilfe jener Ungleichung (3.) beweisen, dass für jede beliebige Anzahl von Gliedern

$$\varphi(\zeta_1) + \varphi(\zeta_2) + \cdots\cdots \varphi(\zeta_n) > n \cdot \varphi\left(\frac{\zeta_1 + \zeta_2 + \cdots \zeta_n}{n}\right).$$

V. Beweis, dass im Raum-n-eck die Summe der Winkel $S_n \leqq (n-2) . 180^0$.

Da für unseren Zweck der Nachweis nur für $n = 4$ und $n = 5$ notwendig ist, so begnügen wir uns hiermit, obschon das Beweisverfahren der Verallgemeinerung durch den Schluss von n auf $(n + 1)$ fähig ist. Wenn es sich um die Angabe der Grösse eines Winkels

handelt, so kann dazu entweder die Grösse des innerhalb der beiden Schenkel, oder die des ausserhalb derselben liegenden Kreisbogens benutzt werden. Ist nun von der Summe der Winkel im ebenen n-Eck die Rede, so ist bei jedem Winkel der im Innern des n-Ecks liegende Kreisbogen als Mass desselben zu betrachten. Dann gilt die bekannte Formel für die Summe der Winkel im ebenen n-Eck $S_n = (n-2) . 180^0$ auch, wenn einspringende Winkel vorkommen. Beim Raum-n-Eck bleibt es dagegen zunächst unentschieden, welcher von den beiden sich zu 360^0 ergänzenden Winkeln in Rechnung zu bringen ist. Da hier also eine Bezeichnung $360 - \alpha$ keine andere Bedeutung hat als α, so würde man je nach willkürlicher Wahl der einen oder andern Bezeichnungsweise zu ganz verschiedenen Zahlen für die Summe mehrerer Winkel gelangen. Die Forderung, eine solche Summe zu bilden, hätte keinen bestimmten Sinn. Diese Unbestimmtheit wird beseitigt, wenn wir festsetzen, dass von den beiden sich zu 360^0 ergänzenden Werten immer derjenige gewählt wird, welcher kleiner als 180^0 ist[1]).

Es sei nun $ABCD$ ein beliebiges Raumviereck, so ist AC eine der beiden Diagonalen. Dieselbe zerlegt das Raumviereck in zwei Dreiecke, ABC und ADC. Dann wird der Winkel, welchen die beiden Dreiecke miteinander bilden, gemessen durch den Linienwinkel BEF, dessen einer Schenkel BE die Höhenlinie des Dreiecks ABC ist, und dessen zweiter Schenkel EF in der Ebene des Dreiecks ADC liegt und ebenfalls auf AC senkrecht steht, und in F die Verlängerung von AD schneidet. Nun nehmen bekanntlich im Dreieck immer ein Winkel und die gegenüberliegende Seite gleichzeitig zu oder ab. Lässt man also das Dreieck ABC sich um AC drehen, so wächst der Winkel BAF mit wachsender Grösse von BF, und BF aus gleichem Grunde mit dem Winkel BEF. Seinen grössten Wert $(BE + EF)$ nimmt BF an, wenn $BEF = 180^0$, d. h. wenn das Viereck ein ebenes ist. Also hat dann auch $\wedge BAF$ seinen grössten Wert.

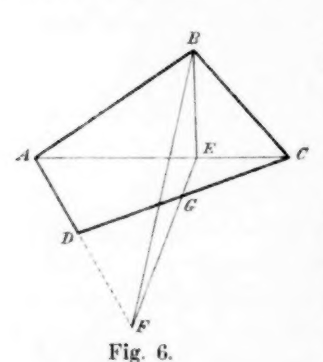


Fig. 6.

Da für $BEF = 180^0$ der $\wedge BAD = BAC + CAD$, so kann man das obige Resultat auch so ausdrücken: Es ist immer

$$BAD \leqq BAC + CAD,$$

[1]) Schliesst man beim ebenen n-Eck in gleicher Weise Winkel über 180^0 aus, so geht die Formel $S = (n-2) . 180^0$ über in $S_n \leqq (n-2) . 180^0$.

wo das = Zeichen nur für $BEF = 180^\circ$ gilt. (Ist dabei die Summe $(BAC + CAD) > 180^\circ$, so gilt diese Ungleichung natürlich erst recht, denn BAD ist nach unseren Festsetzungen stets kleiner als 180°.)

In ganz ähnlicher Weise kann man mit Zuhilfenahme des Dreiecks BEG in Figur 7 zeigen, dass auch

$$BCD \leqq BCA + ACD$$

unter denselben Bedingungen gilt. Addiere ich beide Ungleichungen und die identische Gleichung $ABC + ADC = ABC + ADC$, so erhält man

$$BAD + ABC + BCD + ADC \leqq [BAC + ABC + BCA] + [CAD + ADC + ACD]$$

oder $S_4 \leqq 2 \cdot 180^\circ$.

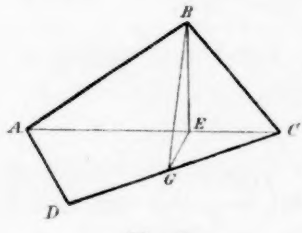


Fig. 7.

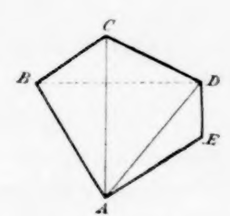


Fig. 8.

Es sei $ABCDE$ ein beliebiges Raumfünfeck, in welchem von einem Eckpunkte A aus die beiden Diagonalen AC und AD gezogen sind. Nun ist nach dem obigen, in dem Raumviereck $ABDE$

$$\wedge\, BAE \leqq BAD + DAE$$

und in $ABCD$ $\quad \wedge\, BAD \leqq BAC + CAD,$

mithin $\quad \wedge\, BAE \leqq BAC + CAD + DAE,$

ferner $\quad \wedge\, BCD \leqq BCA + ACD$

und $\quad \wedge\, CDE \leqq CDA + ADE,$

addiert man die letzten 3 Ungleichungen und die beiden identischen Gleichungen $\wedge\, ABC = ABC$ und $\wedge\, DEA = DEA$, so hat man

$$BAE + ABC + BCD + CDE + DEA \leqq [BAC + ABC + BCA] + [CAD + ACD + CDA] + [DAE + ADE + DEA],$$

oder $\quad S_5 \leqq 3 \cdot 180^\circ.$

In gleicher Weise lässt sich für jedes beliebige Raum-n-eck beweisen, dass $S_n \leqq (n-2) \cdot 180^\circ$.

Die Normalkonfigurationen des Hexamethylens.

Für den sechsgliedrigen Ring ist — im Gegensatz zu den bisher betrachteten Ringen — die Forderung $S_n \geqq n\,(109^0 28')$ erfüllbar. Denn wir wissen, dass z. B. im ebenen Sechseck $S_6 = 720^0$ ist. $720^0 > 6 \cdot (109^0 28')$. Wenn nun wirklich eine Konfiguration existieren soll, in welcher gar keine Abweichungen von der natürlichen Gleichgewichtslage vorkommen, so muss erstens jeder der Winkel $\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_6$ grösser als $109^0 28'$ sein (oder gleich $109^0 28'$), und zweitens müssen alle die Bedingungen, unter denen für die einzelnen Winkel $\zeta_1, \zeta_2 \ldots \zeta_6$ $y_1 = y_2 = \ldots = \sqrt{\tfrac{3}{2}} \cdot k$ wird, gleichzeitig erfüllbar sein. Bilden z. B. die zum Ringe gehörenden Kanten ein ebenes reguläres Sechseck, so ist

$$\zeta_1 = \zeta_2 = \ldots \zeta_6 = 120^0.$$

Wenn $L = f(y_1) + f(y_2) + \cdots f(y_6) = 0$ möglich sein soll, so muss sein:

$$y_1 = y_2 = \ldots y_6 = k \cdot \sqrt{\tfrac{3}{2}};$$

$y_1 = \sqrt{\tfrac{3}{2}}\, k$ verlangt $\cos \sigma_1 = -\sqrt{2} \cdot \operatorname{tg}\left(\dfrac{180 - \zeta}{2}\right)$ und $\tau_1 = 360^0 - \sigma_1$;

$$\text{d. h.}\quad \sigma_1 = 144^0 44';\quad \tau_1 = 215^0 16';$$
$$\text{oder}\quad \sigma_1 = 215^0 16';\quad \tau_1 = 144^0 44';$$

$$y_2 = k \cdot \sqrt{\tfrac{3}{2}}\ \text{verlangt}\ \sigma_2 = 144^0 44';\quad \tau_2 = 215^0 16';$$
$$\text{oder}\quad \sigma_2 = 215^0 16';\quad \tau_2 = 144^0 44';$$

$$y_3 = k \cdot \sqrt{\tfrac{3}{2}}\ \text{verlangt}\ \sigma_3 = 144^0 44';\quad \tau_3 = 215^0 16';$$
$$\text{oder}\quad \sigma_3 = 215^0 16';\quad \tau_3 = 144^0 44';$$

. . . .

$$y_6 = k \cdot \sqrt{\tfrac{3}{2}}\ \text{verlangt}\ \sigma_6 = 144^0 44';\quad \tau_6 = 215^0 16';$$
$$\text{oder}\quad \sigma_6 = 215^0 16';\quad \tau_6 = 144^0 44';$$

Da es sich nun hier um den Fall handelt, dass die zum Ringe gehörenden Kanten ein ebenes reguläres Sechseck bilden, so fallen die Ebenen, deren jede durch je zwei benachbarte zum Ringe gehörenden Kanten bestimmt sind, in eine zusammen. Dann fällt aber τ_1 mit σ_2; τ_2 mit σ_3; . . . τ_6 mit σ_1 zusammen; wenn nun die so sich ergeben-

den Forderungen sich nicht widersprechen sollen, so kann man nur folgende Wahl treffen:

$$\sigma_1 = 144^0 44'; \; \sigma_2 = 215^0 16'; \; \sigma_3 = 144^0 44'; \; \sigma_4 = 215^0 16'; \; \sigma_5 = 144^0 44'; \; \sigma_6 = 215^0 16';$$

oder

$$\sigma_1 = 215^0 16'; \; \sigma_2 = 144^0 44'; \; \sigma_3 = 215^0 16'; \; \sigma_4 = 144^0 44'; \; \sigma_5 = 215^0 16'; \; \sigma_6 = 144^0 44'.$$

Beide Wertsysteme sind aber gleichbedeutend, da es gleichgültig ist, welches der 6 Tetraëder man zum ersten macht.

Diese 6 Forderungen sind aber thatsächlich alle zugleich erfüllbar, da die Grössen σ_1, σ_2, σ_3, σ_4, σ_5, σ_6 voneinander unabhängig sind.

Der Hexamethylenring ist also vor den bisher betrachteten Ringen dadurch ausgezeichnet, dass die Atome in demselben die natürliche Gleichgewichtslage einzunehmen vermögen.

Zu anschaulichen Darstellungsweisen dieses Systems durch Modelle[1]) führen die folgenden Bemerkungen:

$$144^0 44' = 180^0 - 35^0 16';$$
$$215^0 16' = 180^0 + 35^0 16';$$

$35^0 16'$ beträgt aber die Grösse des halben Tetraëderkantenwinkels. Es ergiebt sich daraus, dass jedes der 6 Tetraëder mit einer Fläche auf der Ebene des Kantensechsecks ruht, und zwar so, dass die Schwerpunkte des ersten, dritten, fünften Tetraëders diesseits, des zweiten, vierten, sechsten jenseits dieser Ebene liegen (vgl. Ber. **23**, 1365 unten).

Andererseits ist

$$144^0 44' = 109^0 28' + 35^0 16';$$
$$215^0 16' = 360^0 - 144^0 44' = 360^0 - [109^0 28' + 35^0 16].$$

Nun ist bekanntlich $109^0 28'$ der Oktaëderkantenwinkel. Man erkennt daraus, dass jedes der sechs Tetraëder eine Fläche besitzt, die mit der Ebene des Kantensechsecks einen Winkel von der Grösse des Oktaëderkantenwinkels bildet, der beim ersten, dritten, fünften Atom nach oben, beim zweiten, vierten, sechsten nach unten abzutragen ist. Legt man aber durch ein Oktaëder parallel zu zwei gegenüberliegenden Flächen und von beiden gleichweit entfernt eine Ebene, so ist die Schnittlinie ein reguläres Sechseck und die 6 durchschnittenen Oktaëderflächen bilden dann mit der Ebene des Sechsecks Winkel, die ganz der soeben beschriebenen Anordnung jener Tetraëderflächen entsprechen. Hieraus ergiebt sich dann, dass die 6 Tetraëder eine solche Lage einnehmen, als ob sie auf einem Oktaëder ruhten (vgl. das Modell, Ber. **23**, 1366 unten).

---

[1]) Diese Modelle sind beschrieben: Ber. d. d. Chem. Ges. **23**, 1363.

Die oben gefundene Konfiguration braucht aber keineswegs die einzige zu sein, bei welcher $L = 0$ ist. Denn so oft jeder der Winkel $\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_6$ grösser als $109^{\circ}28'$ ist, müsste untersucht werden, ob nicht $L = 0$ möglich ist. Nunmehr soll daher die Frage nach der Anzahl der Konfigurationen ohne Ablenkungen ganz allgemein beantwortet werden.

Verbindet man in einer beliebigen Konfiguration den Schwerpunkt eines jeden Atoms mit dem seiner beiden Nachbaratome durch gerade Linien, so erhält man eine ringförmig geschlossene Zickzacklinie (ein „Raumsechseck"), deren gerade Stücke die bisher mit $y_1, y_2, \ldots$ bezeichneten Grössen sind. Wenn sich nun alle Paare von Nachbaratomen in natürlicher Gleichgewichtslage befinden sollen, so muss, wie wir wissen, $y_1 = y_2 = \ldots y_6 = k\sqrt{\frac{8}{3}}$ sein. Der zwei Nachbaratome verbindende gemeinsame Affinitätspunkt fällt dann in die betreffende Gerade $y_1, y_2, \ldots y_6$. Da nun ferner der Winkel zweier Affinitätsrichtungen im Kohlenstoffatome immer $109^{\circ}28'$ beträgt, so ist die Aufgabe, alle Lagerungen der 6 Schwerpunkte anzugeben, bei denen keine Abweichungen von der natürlichen Gleichgewichtslage vorkommen, gleichbedeutend mit der Forderung, alle „gleichseitigen Raumsechsecke" anzugeben, in denen jeder der 6 Winkel $= 109^{\circ}28'$ ist.

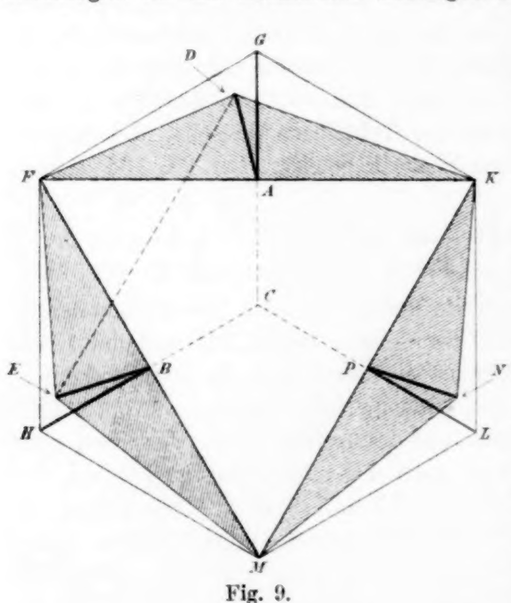


Fig. 9.

In Fig. 9 sei $EFDKNM$ ein solches Raumsechseck. Wie auch immer dasselbe beschaffen sein mag: stets kann man dasselbe in der Weise, wie es hier durch die Diagonalen FK, KM, MF geschieht, in Dreiecke zerlegen. Wenn dann, wie es hier der Fall ist, in dem Dreieck MEF zwei Seiten (ME und EF) und der eingeschlossene Winkel ($MEF = 109^{\circ}28'$) gegeben sind, und ebenso in den Dreiecken FDK und KNM die entsprechenden Stücke die gleichen Werte haben, so wird das ganze Raumsechseck bestimmt durch die drei Winkel, welche die drei Drei-

ecke MEF, FDK, KNM mit der Ebene FKM bilden. Hierbei sind DA, NP, EB Höhenlinien der Dreiecke, und da letztere gleichschenkelig sind, so sind A, P, B die Halbierungspunkte der Linien FK, KM, MF. Das Dreieck MFK ist gleichseitig. Die Winkel, welche die Dreiecke MEF, FDK, KNM mit der Ebene MFK bilden, werden also gemessen durch die Linienwinkel $EBC = \alpha$, $DAC = \beta$, $NPC = \gamma$. Das ebene Sechseck $MHFGKL$ entsteht, wenn sich die drei schraffierten Dreiecke soweit drehen, dass die drei Winkel α, β, γ gleich 180° werden.

Unsere Aufgabe besteht also darin, zu ermitteln, welche Werte α, β, γ haben müssen, wenn

$$DF = FE = EM = MN = NK = KD = k\sqrt{\tfrac{3}{2}};$$

und

$$\wedge FDK = DFE = FEM = EMN = MNK = NKD = 109^{\circ}28'.$$

Wenn diese Bestimmungen gelten, so muss sein:

$$FK = \sqrt{FD^2 + DK^2 - 2\,FD \cdot DK . \cos 144^{\circ}44'} = k\sqrt{4} = 2\,k;$$

und überhaupt

$$FK = FM = MK = 2\,k;\ DE = EN = ND = 2\,k;$$

hierbei hängt DE von α und β, EN von β und γ, ND von γ und α ab.

Wie man sieht, findet hier die oben (Seite 217) in der Beweisführung I. gefundene Gleichung für DE^2 Anwendung, welche DE als Funktion der Winkel α und β darstellt. Man erhält dann drei Gleichungen:

$$1)\quad DE^2 = r_1^2 + r_2^2 + c_1^2 + c_2^2 - g . c_1 c_2 + (g c_2 r_1 - 2 c_1 r_1) . \cos\alpha$$
$$+ (g c_1 r_2 - 2 c_2 r_2) . \cos\beta - g r_1 r_2 . \cos\alpha . \cos\beta - 2 r_1 r_2 . \sin\alpha . \sin\beta;$$

$$2)\quad EN^2 = r_2^2 + r_3^2 + c_2^2 + c_3^2 - h . c_2 c_3 + (h c_3 r_2 - 2 c_2 r_2) . \cos\beta$$
$$+ (h c_2 r_3 - 2 c_3 r_3) . \cos\gamma - h r_2 r_3 . \cos\beta . \cos\gamma - 2 r_2 r_3 . \sin\beta . \sin\gamma;$$

$$3)\quad ND^2 = r_3^2 + r_1^2 + c_3^2 + c_1^2 - k . c_3 r_1 + (k c_1 r_3 - 2 c_3 r_3) . \cos\gamma$$
$$+ (k c_3 r_1 - 2 c_1 r_1) . \cos\alpha - k . r_3 r_1 . \cos\gamma . \cos\alpha - 2 r_3 r_1 . \sin\gamma . \sin\alpha;$$

wo

$$r_1 = AD,\ c_1 = AC,\ g = 2 - \left(\frac{GH}{GC}\right)^2;$$

$$r_2 = EB,\ c_2 = BC,\ h = 2 - \left(\frac{HL}{HC}\right)^2;$$

$$r_3 = NP,\ c_3 = PC,\ k = 2 - \left(\frac{LG}{LC}\right)^2.$$

In unserem Falle ist nun $DE = EN = ND = 2k$;

$$r_1 = r_2 = r_3 = DF.\cos FDA = k\cdot\sqrt{\tfrac{3}{2}}\cdot\cos\frac{109^{\circ}\,28'}{2} = \frac{k}{\sqrt{2}};$$

$$c_1 = c_2 = c_3 = \frac{FA}{\operatorname{tg} 60^{\circ}} = \frac{k}{\sqrt{3}};$$

$$g = h = k = 2 - (2\sin 60^{\circ})^2 = -1;$$

Setzt man diese Werte ein und dividiert durch k^2, so erhält man

1) $$2 = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cdot\cos\alpha - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cdot\cos\beta + \frac{1}{2}\cdot\cos\alpha.\cos\beta - \sqrt{1-\cos^2\alpha}\cdot\sqrt{1-\cos^2\beta};$$

2) $$2 = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cdot\cos\beta - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cdot\cos\gamma + \frac{1}{2}\cdot\cos\beta.\cos\gamma - \sqrt{1-\cos^2\beta}\cdot\sqrt{1-\cos^2\gamma};$$

3) $$2 = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cdot\cos\gamma - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cdot\cos\alpha + \frac{1}{2}\cdot\cos\gamma.\cos\alpha - \sqrt{1-\cos^2\gamma}\cdot\sqrt{1-\cos^2\alpha}.$$

Aus diesen drei Gleichungen lassen sich die Werte der drei Unbekannten α, β, γ berechnen. Gleichung 1) nach $\cos\beta$ aufgelöst ergiebt:

$$\cos\beta = \frac{\pm\sqrt{n^2 + n\,(q^2 - p^2)} - pq}{n + q^2},$$

wo $n = 1 - \cos^2\alpha$, $p = 2 + \sqrt{\tfrac{3}{2}}\cdot\cos\alpha$, $q = \sqrt{\tfrac{3}{2}} - \tfrac{1}{2}\cos\alpha$;

Gleichung 3) nach $\cos\gamma$ aufgelöst ergiebt:

$$\cos\gamma = \frac{\pm\sqrt{n^2 + n\,(q^2 - p^2)} - pq}{n + q^2},$$

wo n, p, q dieselbe Bedeutung haben, wie im vorigen Falle.

Die Werte für $\cos\beta$ und $\cos\gamma$ werden nun in Gleichung 2) eingesetzt und $\cos\alpha$ daraus berechnet. Hierbei giebt die Biformität der Quadratwurzel in den Ausdrücken für $\cos\beta$ und $\cos\gamma$ Veranlassung zur Unterscheidung zweier Fälle.

I. Wenn in den beiden Ausdrücken für $\cos\beta$ und $\cos\gamma$ die Quadratwurzel gleiches Vorzeichen (gleichviel ob „+" oder „—") hat, so ist $\cos\beta = \cos\gamma$.

Dann geht Gleichung 2) über in die einfachere Form:

$$2 = -\frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cos\beta + \frac{1}{2}\cos^2\beta - (1 - \cos^2\beta);$$

$$3 = -\frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cos\beta + \frac{3}{2}\cos^2\beta;$$

$$\frac{8}{3} = \left(\cos\beta - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)^2;$$

$$\frac{\pm\sqrt{8} + \sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cdot = \cos\beta;$$

Also entweder

$$\sqrt{6} = \cos\beta = \cos\gamma;$$

oder

$$-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = \cos\beta = \cos\gamma;$$

$\sqrt{6} = \cos\beta$ ist aber unmöglich, weil nie $\cos\beta > 1$ sein kann. Mithin ist nur der zweite Wert zu berücksichtigen.

Durch Kombination unserer so vereinfachten Gleichung 2) mit Gleichung 1) erhält man also:

$$-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = \frac{\pm\sqrt{n^2 + n(q^2 - p^2) - pq}}{n + q^2},$$

woraus sich durch Einsetzen der oben angegebenen Werte für n, p, q und Ordnen nach Potenzen von $\cos\alpha$ ergiebt:

$$\frac{10}{6} + \frac{18}{\sqrt{6}} \cdot \cos\alpha + \frac{12}{4}\cos^2\alpha - \frac{5\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cos^3\alpha - \frac{9}{4}\cos^4\alpha = 0.$$

Löst man diese Gleichung vierten Grades nach den bekannten Methoden auf, so erhält man die folgenden vier Wurzeln:

1) $\cos\alpha = +\sqrt{-0{\cdot}0504} + 1{\cdot}3827;$

2) $\cos\alpha = -\sqrt{-0{\cdot}0504} + 1{\cdot}3827;$

3) $\cos\alpha = -\sqrt{0{\cdot}3373} - 1{\cdot}3827 = -1{\cdot}962;$

4) $\cos\alpha = +\sqrt{0{\cdot}3373} - 1{\cdot}3827 = -0{\cdot}802.$

Die erste und zweite dieser Wurzeln sind komplexe Grössen, die dritte liefert, weil $1{\cdot}96 > 1$, ebenfalls nur komplexe Werte von α, nur

die vierte ergiebt einen reellen Wert von α. Dieser Wert ($\alpha = 143^\circ 20'$) kommt dem Werte $144^\circ 44'$, der uns in dieser Untersuchung schon einmal begegnet ist, so nahe, dass wir in $\cos 144^\circ 44' = -\sqrt{\frac{2}{3}} = -0{\cdot}816473$ den genauen Wert der Wurzel zu vermuten veranlasst werden. In der That befriedigt $-\sqrt{\frac{2}{3}}$ für $\cos\alpha$ in unsere Gleichung eingesetzt dieselbe absolut genau. Unser Bruch 0·802 war also nur ein angenäherter Wert. Die Möglichkeit, dass derselbe etwa eine andere Wurzel wäre, die ebenfalls unsere Gleichung befriedigt, ist ausgeschlossen, weil die Gleichung vierten Grades immer nur 4 Wurzeln hat.

Der Fall I. ($\cos\beta = \cos\gamma$) liefert uns also die reelle Lösung:

$$\cos\alpha = -\sqrt{\tfrac{2}{3}}, \cos\beta = -\sqrt{\tfrac{2}{3}}, \cos\gamma = -\sqrt{\tfrac{2}{3}}.$$

Nun entsprechen bekanntlich jedem Werte von $\cos\alpha$ zwei Werte von α, nach der Gleichung: $\cos\alpha = \cos(360^\circ - \alpha)$; hieraus folgt:

$$\alpha = 144^\circ 44' \text{ oder } 215^\circ 16',$$
$$\beta = 144^\circ 44' \text{ oder } 215^\circ 16',$$
$$\gamma = 144^\circ 44' \text{ oder } 215^\circ 16'.$$

Es könnte daher unser Resultat mehrere Lösungen umfassen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wir haben nämlich folgende Möglichkeiten:

1. Alle drei Winkel sind gleich, entweder gleich $144^\circ 44'$ oder gleich $215^\circ 16'$.

2. Einer der drei Winkel ist gleich $144^\circ 44'$ und die beiden andern gleich $215^\circ 16'$ oder umgekehrt.

Im zweiten dieser beiden Fälle wäre aber stets eine unserer anfangs (Seite 231) aufgestellten 3 Gleichungen nicht erfüllt. Denn wenn irgend welche zwei unter den drei Winkeln, z. B. α und β ungleiche Werte haben, so dass $\alpha = 144^\circ 44'$, $\beta = 215^\circ 16'$, oder umgekehrt, so ist $\sin\alpha \cdot \sin\beta = -\frac{1}{3}$; unsere Gleichung 1. ist aber für $\cos\alpha = -\sqrt{\frac{2}{3}}$ $\cos\beta = -\sqrt{\frac{2}{3}}$ nicht richtig, wenn $\sin\alpha \cdot \sin\beta = -\frac{1}{3}$, sondern nur, wenn $\sin\alpha \cdot \sin\beta = +\frac{1}{3}$, d. h., wenn α und β gleiche Werte haben. Die Wertsysteme, die der Fall 2. ergiebt, sind also auszuschliessen. Diese Lösungen sind erst durch die Operation des Quadrierens hinzugekommen.

Im Falle 1. ist es gleichbedeutend, ob die drei Winkel gleich $144^\circ 44'$ oder $215^\circ 16'$ sind, denn durch die Umkehrung des Moleküls im Raume geht der eine Wert in den andern über.

Wenn also $\cos\beta = \cos\gamma$, so erhält man also als einzige Lösung die folgende:

$$\alpha = 144^\circ 44', \beta = 144^\circ 44', \gamma = 144^\circ 44'.$$

II. Es ist nun der Fall zu behandeln, dass in den beiden Ausdrücken für $\cos\beta$ und $\cos\gamma$ das Wurzelzeichen verschiedene Vorzeichen hat, so dass der eine der beiden Ausdrücke (gleichviel welcher von

beiden) gleich $\dfrac{+\sqrt{n^2+n(q^2-p^2)}-pq}{n+q^2}$,

der andere gleich $\dfrac{-\sqrt{n^2+n(q^2-p^2)}-pq}{n+q^2}$.

Setzt man diese Werte in die Gleichung 2.

$$2=-\sqrt{\tfrac{3}{2}}\cos\beta-\sqrt{\tfrac{3}{2}}\cos\gamma+\tfrac{1}{2}\cos\beta\,.\cos\gamma-\sqrt{1-\cos^2\beta}\,\sqrt{1-\cos^2\gamma}$$

unter Benutzung der Abkürzungen

$$n^2+n(q^2-p^2)=x,\ pq=y,\ n+q^2=z$$

ein, so wird

$$2=-\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{\sqrt{x}-y}{z}+\frac{-\sqrt{x}-y}{z}\right)+\frac{1}{2}\,\frac{(\sqrt{x}-y)(-\sqrt{x}-y)}{z^2}-\sqrt{\frac{z^4-2z^2(x+y^2)+(x-y^2)^2}{z^4}},$$

$$2=2\sqrt{\frac{3}{2}}\,\frac{y}{z}+\frac{1}{2}\,\frac{y^2-x}{z^2}-\frac{\sqrt{z^4-2z^2(x+y^2)+(x-y^2)^2}}{z^2},$$

$$\left[2z^2-\sqrt{6}\,yz-\tfrac{1}{2}(y^2-x)\right]^2=z^4-2z^2(x+y^2)+(x-y^2)^2;$$

wo $x=-\dfrac{3}{2}-\dfrac{5\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cos\alpha-\dfrac{3}{4}\cos^2\alpha+\dfrac{5\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cos^3\alpha-\dfrac{9}{4}\cos^4\alpha,$

$$y=\sqrt{6}+\frac{1}{2}\cos\alpha-\frac{1\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\cos^2\alpha,$$

$$z=\frac{5}{2}-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\cos\alpha-\frac{3}{4}\cos^2\alpha.$$

Setzt man diese Ausdrücke ein und ordnet nach Potenzen von $\cos\alpha$, so erhält man die identische Gleichung:

$$0.\cos\alpha+0.\cos^2\alpha+0.\cos^3\alpha+0.\cos^4\alpha+0.\cos^5\alpha+0.\cos^6\alpha+0.\cos^7\alpha+0.\cos^8\alpha=0.$$

Dieser Gleichung genügt jeder beliebige Wert von α. Jedoch erleidet der Bereich der Werte, die α annehmen kann, dadurch eine

Einschränkung, dass für gewisse Werte von α die zugehörigen Werte von β und γ imaginär werden. Dies kann dadurch geschehen, dass der Ausdruck unter dem Wurzelzeichen (s. Seite 235 oben) negativ wird, oder dadurch, dass der Wert des ganzen Ausdrucks für $\cos\beta$ (oder für $\cos\gamma$) grösser als 1 wird.

So ist für $\cos\alpha = +1$ das letztere der Fall (d. Wurzelgrösse $= 0$), für $0 \leqq \cos\alpha < +1$ das erstere. Liegt dagegen $\cos\alpha$ zwischen 0 und -1, so ist die Wurzelgrösse reell. Dabei wird der Wert von $\cos\beta = -1$, wenn $\cos\alpha = -0{\cdot}27215 \left(= -\frac{1}{3}\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)$. Ist $\cos\alpha > (-0{\cdot}27215)$, so wird $\cos\beta > 1$; es bleibt daher als zulässiger Wertbereich für $\cos\alpha$ nur die Gesamtheit der Werte zwischen 0 und $-0{\cdot}27215$, d. h. da $\cos\alpha = \cos(360^0 - \alpha)$, $105^0\,47' \leqq \alpha \leqq 180^0$ und $180^0 \leqq \alpha \leqq 254^0\,13'$, d. h. $105^0\,47' \leqq \alpha \leqq 254^0\,13'$.

Die zugehörigen Werte von β und γ sind, wie wir sahen, zu berechnen aus den Formeln

$$\cos\beta = \frac{+\sqrt{x} - y}{z} \text{ und } \cos\gamma = \frac{-\sqrt{x} - y}{z},$$

wobei wiederum zu beachten ist, dass die Produkte $\sin\alpha . \sin\beta$, $\sin\alpha . \sin\gamma$, $\sin\beta . \sin\gamma$ die Vorzeichen haben müssen, die den 3 Anfangsgleichungen genügen.

Diese beiden Ausdrücke stellen Funktionen dar, die für das Intervall $\cos\alpha = -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}$ bis $\cos\alpha = -1$ überall reell, endlich und stetig sind. Der Wert, den diese beiden Ausdrücke annehmen können, bewegt sich bei beiden zwischen $-\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}$ und -1, also zwischen denselben Grenzen wie $\cos\alpha$.

Da nun jede unserer 3 Gleichungen, welche das Abhängigkeitsverhältnis zwischen α, β, γ darstellen, in Bezug auf die beiden darin vorkommenden Unbekannten symmetrisch ist, so kann man in Gleichung 1. α mit β, in Gleichung 2. β mit γ, in Gleichung 3. γ mit α vertauschen, und da alle 3 Gleichungen genau denselben Bau haben, überhaupt alle 3 Unbekannten untereinander.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte ergiebt sich, dass demnach eine unendliche Anzahl von Lösungen existieren, die ein endliches Kontinuum bilden, so dass man stetig von einer zur andern übergehen kann. Das ganze System von 6 Tetraëdern kann also durch gewisse Drehungen der einzelnen Tetraëder alle Konfigurationen, welche die im Falle II. die aufgestellte Forderung ($L = 0$) erfüllen, durchlaufen, ohne dass bei dem

Übergange von einer Konfiguration zu andern die Atome von der Gleichgewichtslage abweichen müssten.

Nur die eine Konfiguration, welche wir als die einzige Lösung im Falle I. fanden, liegt abseits von den übrigen. Hat das System diese Konfiguration angenommen, so ist der Übergang zu irgend einer andern, sowie überhaupt jede beliebige Art von Bewegung der Atome nicht möglich, ohne dass vorübergehend Abweichungen von der natürlichen Gleichgewichtslage stattfinden. Denn eine Bewegung der Atome ohne Ablenkung von der natürlichen Gleichgewichtslage erfordert, dass es stets möglich ist, durch eine Änderung des Wertes von α, deren Grösse eine beliebige vorgegebene Grenze nicht überschreitet, auch Änderungen von β und γ zu bewirken, deren Grösse dieselbe vorgegebene Grenze ebenfalls nicht überschreitet. Dies trifft aber nicht zu, denn im Falle I. ist der Ausdruck für $\cos\beta$ nicht eine stetige Funktion von $\cos\alpha$, sondern eine Konstante, und im Falle II. folgt aus der Stetigkeit der Funktion, dass alle Werte von $\cos\alpha$, die sich um weniger als eine gegebene Grösse a von $-\sqrt{\tfrac{2}{3}}$ unterscheiden, Werte von $\cos\beta$ ergeben, die sich von $-\sqrt{\tfrac{2}{3}}$, und Werte von $\cos\gamma$, die sich von $-\tfrac{1}{3}\sqrt{\tfrac{2}{3}}$ um weniger als eine bestimmte Grösse b unterscheiden. Wählt man a hinreichend klein, so dass $b < \frac{\sqrt{\frac{2}{3}} - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}}{2}$, so weiss man, dass alle zwischen $-\sqrt{\tfrac{2}{3}} + a$ und $-\sqrt{\tfrac{2}{3}} - a$ liegenden Werte von $\cos\alpha$ Werte von $\cos\gamma$ ergeben, die sich um weniger als b von $-\tfrac{1}{3}\sqrt{\tfrac{2}{3}}$, also um mehr als b von $-\sqrt{\tfrac{2}{3}}$ unterscheiden. Unsere Formel liefert also keine Werte von $\cos\gamma$, die in der unmittelbaren Umgebung von $-\sqrt{\tfrac{2}{3}}$ liegen.

Die Konfiguration, welche die im Falle I. gefundene Lösung anzeigt, ist identisch mit derjenigen, die wir bei Untersuchung des speziellen Falles fanden, dass die zum Ringe gehörenden Kanten ein ebenes Sechseck bilden. Die Halbierungspunkte der Linien *DF, FE, EM, MN, NK, KD* (Figur 9) bilden hierbei die Eckpunkte jenes Kantensechsecks. Berechnet man dann die Winkel, unter denen die Ebene dieses Sechsecks von den Dreiecksflächen *DFE, FEM, EMN*, ... geschnitten wird, so erkennt man die Identität.

Wenn nun der Fall II. unendlich viele kontinuierlich sich aneinander anreihende Lösungen liefert, so ist damit gesagt, dass in unserem System von sechs Tetraëdern, wenn es eine dieser Lagerungen angenommen hat, der Übergang zu jeder andern dieser Konfigurationen möglich ist, ohne dass Widerstand überwunden wird, also ohne Arbeitsaufwand. Demnach hätte man anzunehmen, dass das Molekül nicht in

einer dieser Phasen festgehalten wird, sondern bei jedem, auch dem leisesten Anstoss in eine andere übergeht. Alle diese unendlich vielen Konfigurationen machen dann nur eine einzige Form des Hexamethylens aus, sie repräsentieren nur ein und dasselbe chemische Individuum.

Nimmt man, wie es das wahrscheinlichste ist, an, dass innerhalb eines Moleküls auch die nicht direkt miteinander verbundenen Atome irgend welche gegenseitige Wirkung, gleichviel ob anziehende oder abstossende, ausüben, so wird von allen Phasen, die nach dem obigen zunächst gleichberechtigt erschienen, eine die bevorzugte sein, nämlich die, bei welcher auch alle diese fernwirkenden Kräfte im Gleichgewicht sind.

Im Hexamethylen selbst, welches nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome enthält, wird die Gesamtwirkung jener Kräfte sich in einer Begünstigung möglichster Symmetrie äussern.

Wir finden also, dass im ganzen der Hexamethylenring in zwei verschiedenen Formen auftreten kann, die beide die Eigenschaft haben, dass in denselben die Atome ihre natürliche Gleichgewichtslage einnehmen. In der einen Form sind alle Kohlenstoffatome gleichberechtigt, in der andern nicht. Die erste möge daher die symmetrische, die zweite die unsymmetrische heissen. Aus Gründen, die im vorhergehenden enthalten sind, könnte man auch die erstere die unbewegliche, die zweite die bewegliche nennen.

Die unsymmetrische Normalkonfiguration wird nach dem obigen die labilere sein, und zwar um so labiler, je grösser jene intramolekularen, fernwirkenden Kräfte anzuschlagen sind, welche eine symmetrische Anordnung anstreben. Beide Systeme lassen sich mittelst der Kekuléschen Kugelmodelle bequem darstellen. Sind die letzteren einigermassen gut gearbeitet, so erkennt man sehr deutlich, dass die symmetrische Konfiguration unbeweglich, die unsymmetrische innerhalb gewisser Grenzen beweglich ist. Eine solche Grenzphase dieser Bewegung stellt das Berichte **23**, 1366 angegebene Modell der unsymmetrischen Konfiguration dar. Endlich kommt auch das an den Modellen zum Ausdruck, dass sich der Umwandlung des einen Systems in das andere ein Widerstand entgegensetzt. Bei Anwendung eines geeigneten Druckes schlägt plötzlich das unsymmetrische, leichtbewegliche in das symmetrische, starre um, und ebenso umgekehrt.

Bezüglich der Isomerieverhältnisse sei auf die angeführte Mitteilung[1]) verwiesen. Nur wenige Bemerkungen mögen darüber am Schlusse Platz finden.

---

[1]) Ber. der D. Chem. Ges. **23**, 1363.

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen lassen sich in folgendem kurz zusammenfassen:

Wenn wir voraussetzen:

1. dass die vier Affinitätspunkte des Kohlenstoffatoms in den Ecken eines regulären Tetraëders festliegen;
2. dass die Gleichgewichtslage eines einfach gebundenen Kohlenstoffatompaares diejenige ist, bei der die beiden Tetraëderschwerpunkte und der gemeinsame Affinitätspunkt in einer Geraden liegen;
3. dass die Ablenkungsarbeit schneller wächst, als die Entfernung der beiden Schwerpunkte abnimmt;

so können wir die Normalkonfigurationen der Methylenringe rechnerisch ermitteln, d. h. die Konfigurationen, für die der Betrag der gesamten Ablenkungsarbeit am geringsten ist. Dabei ergiebt sich folgendes:

In der Normalkonfiguration des Tri-, Tetra- und Pentamethylens liegen die „zum Ringe gehörenden Kanten", also auch die diese verbindenden Affinitätspunkte in einer Ebene, und ebenso die Schwerpunkte der Tetraëder in derselben Ebene. Es ist daher nur ein Monosubstitutionsprodukt möglich. Die Isomerien der Polysubstitutionsprodukte sind alle der Art, dass Umwandlungen eines Isomeren in ein anderes ohne vorübergehende Aufhebung gewisser Bindungen nicht möglich sind.

Im Trimethylen sind die Kohlenstoffatome um $49^{0}28'$, im Tetramethylen um $19^{0}28'$ und im Pentamethylen um $1^{0}28'$ von der natürlichen Gleichgewichtslage abgelenkt.

Das Hexamethylen besitzt zwei Normalkonfigurationen, in welchen die Abweichungen der Atome gleich 0^{0} ist. In der einen, der „symmetrischen", in welcher alle Kohlenstoffatome gleichberechtigt sind, sind Bewegungen der letzteren nicht möglich, ohne dass Ablenkungen von der natürlichen Gleichgewichtslage stattfinden. Die zum Ringe gehörenden Affinitätspunkte liegen in einer Ebene. Die Schwerpunkte der sechs Kohlenstoffatome liegen in zwei zu jener parallelen Ebenen; die zwölf Wasserstoffatome verteilen sich auf drei parallele Ebenen.

In der zweiten, der „unsymmetrischen", in welcher die Kohlenstoffatome nicht alle gleichberechtigt sind, sind gewisse Bewegungen möglich, ohne dass Ablenkungen stattfinden. Sie ist voraussichtlich die unbeständigere Form. Die sechs „zum Ringe gehörenden" Affinitätspunkte liegen nicht in einer Ebene. Wegen der Beweglichkeit des Systems ist die Lage der Affinitätspunkte und ebenso der Schwerpunkte unbestimmt.

Die symmetrische Konfiguration lässt zwei verschiedene Monosubstitutionsprodukte zu. Über die Anzahl der möglichen Isomeren bei unsymmetrischer Konfiguration lässt sich bestimmtes nicht sagen, ohne neue Voraussetzungen über die intramolekulare Fernwirkung zu machen.

Wie in der oben genannten Mitteilung[1]) auseinandergesetzt ist, sind wechselseitige Umwandlungen zwischen

1. den beiden isomeren Monosubstitutionsprodukten von symmetrischer Konfiguration,
2. den isomeren Monosubstitutionsprodukten von unsymmetrischer Konfiguration,
3. der symmetrischen und unsymmetrischen Konfiguration

zwar mit Aufwand eines gewissen Widerstandes, dagegen ohne vorübergehende Aufhebung irgend einer Bindung möglich. Wenn also solche Isomerien aufgefunden werden, so verdanken sie ihr Bestehen nur der Grösse des Widerstandes, der sich der Ablenkung der Atome entgegensetzt. Sind die Wärmestösse heftig genug, so verschwindet jene Ursache der Isomerie. Da die letztere also nur durch das Grössenverhältnis von Kräften bedingt ist, so würde sich hierfür die Bezeichnung der „dynamischen Isomerie" vortrefflich eignen. Dieselbe ist zwar bereits von Bischoff in anderem Sinne gebraucht; da aber keins der nach seiner Theorie zu erwartenden Isomeren aufgefunden und die Theorie bereits von ihrem Autor verlassen worden ist, könnte die Bezeichnung in dieser Bedeutung verwandt werden. Wir wollen darunter alle diejenigen Isomeren verstehen, deren Umwandlung ineinander ohne Aufhebung von Bindungen möglich erscheint. Dann kann man kurz sagen: Zwischen den Monosubstitutionsprodukten des Hexamethylens besteht dynamische Isomerie. Unter den isomeren Polysubstitutionsprodukten sind gewisse dynamisch isomer, andere dagegen nicht. Die beiden bekannten[2]) Hexahydromellithsäuren hat man als dynamisch isomer anzusehen. Zwischen den isomeren Substitutionsprodukten des Tri-, Tetra- und Pentamethylens besteht keine dynamische Isomerie.

Aus dem oben gesagten folgt jedoch keineswegs, dass eine solche Umwandlung der dynamisch Isomeren ineinander immer gelingen muss. Wenn wir sehen, dass gerade die Hexakarbonsäure durch die grösste Leichtigkeit der Umwandlung ausgezeichnet ist, so lässt dies vermuten, dass die gegenseitige (wahrscheinlich abstossende) Wirkung der Karb-

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. **23**, 1363.

[2]) Nach A. v. Baeyer sind abgesehen von Spiegelbildern 8 Isomere möglich, nach den hier mitgeteilten Vorstellungen 13.

oxylgruppen dabei die treibende Kraft ist. In dem Masse, wie sich die Zahl der Karboxyle vermindert, wird man durch Temperatursteigerung nachhelfen müssen. Ist nun vollends nur noch eine Karboxylgruppe da, so dass eine Fernwirkung sich nicht auf eine andere Karboxylgruppe, sondern nur noch auf Wasserstoffatome erstrecken könnte, so wäre es sehr wohl denkbar, dass die zur Umwandlung erforderliche Abweichung von der Gleichgewichtslage erst bei einer Temperatur erreicht wird, die oberhalb der Zersetzungstemperatur liegt.

Die bezüglich des Hexamethylens erhaltenen Resultate behalten auch ihre Gültigkeit, wenn man Voraussetzung 1. und 3. fallen lässt, da sich diese auf die Natur der Vorgänge bei der Ablenkung von der Gleichgewichtslage beziehen, während in den Normalkonfigurationen des Hexamethylens keine Ablenkungen von der Gleichgewichtslage vorhanden sind. Daher geben auch die Kekuléschen Kugelmodelle über diesen Punkt befragt die gleiche Antwort wie die Rechnung: Das zum sechsgliedrigen Ring geschlossene System nimmt stets eine der beiden durch die Rechnung angezeigten Gestalten an; die sechs Kohlenstoffatome bleiben nicht in einer Ebene. Aber gerade beim sechsgliedrigen Ring lässt A. v. Baeyer die Sprache der Modelle nicht mehr gelten, sondern nimmt aus nicht recht ersichtlichen Gründen an, dass die sechs Kohlenstoffatome einer Ebene angehören.

Schliesslich sei noch auf die einfache Beziehung hingewiesen, in der unsere symmetrische Normalkonfiguration zu dem schon früher von mir aufgestellten Benzolsystem[1]) steht. In beiden haben nämlich die Kohlenstoffatome eine solche Lage, als ob sie auf den sechs Flächen eines Oktaeders ruhten, dessen Kante beim Hexamethylenring doppelt so lang ist als beim Benzolring. Der Übergang des letzteren in ersteren ist also mit einem Anschwellen dieses virtuellen Oktaeders, der umgekehrte Vorgang mit einem Zusammenschrumpfen desselben verbunden. Aus der Gleichgewichtslage der „Kantenbindung“ gehen die Atome direkt, d. h. ohne dass dabei Ablenkungen auftreten, in die Gleichgewichtslage der „Eckenbindung“ über und umgekehrt. Wenn also das Phloroglucin bald als Trioxybenzol, bald als Triketohexamethylen reagiert, so erklärt sich dies hieraus auf eine überraschend einfache Weise. Der Benzolring ist die enge Form, der Hexamethylenring die weite Form eines und desselben Kohlenstoffskelettes.

[1]) Ber. d. Chem. Ges. 21, 2530.

Zur Thermodynamik der elektrolytischen Dissociation.

Von

J. J. van Laar [1]).

Eine Darstellung der Thermodynamik beliebiger physischer und chemischer Vorgänge ist bekanntlich von Max Planck [2]) gegeben worden. Seine Untersuchung ist als eine selbständige Bearbeitung und Weiterführung der ursprünglichen Gibbsschen Ideen anzusehen.

Leider erstreckt sich seine Arbeit nur auf gasförmige Systeme; es ist eine Durchrechnung der allgemeinen Formeln in Bezug auf flüssige Systeme nicht angestellt worden. Wohl hat Planck seine Formeln auf verdünnte Lösungen angewendet, aber nur insofern keine Kräfte irgend welcher Art zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und zwischen diesen und den Molekeln der gelösten Substanz wirksam sind.

Kürzlich hat van der Waals [3]) diese Lücke ausgefüllt. Doch ist auch seine Herleitung nicht ganz allgemein, insofern er zur Bestimmung des Gleichgewichts nicht die Änderung des thermodynamischen Potentials $\varphi = TS - (E + pV)$, sondern nur die Änderung der freien

---

[1]) Diese Abhandlung wurde in etwas anderer Redaktion schon im November des vorigen Jahres geschrieben, und war veranlasst durch eine von mir aufgefundene Ungenauigkeit in der Arrheniusschen Abhandlung über „die Dissociationswärme der Säuren" $\left(\frac{d \log k}{dT} = \frac{Q}{RT^2} - \frac{1}{T}\right)$. Doch wurde die Abhandlung aus Rücksichten besonderer Art wieder von mir zurückgenommen. Nun aber Herr Arrhenius, durch mehrere Gelehrte darauf aufmerksam gemacht, seinen Fehler anerkannt und verbessert hat, schien es mir wünschenswert, untenstehende Auseinandersetzungen zu veröffentlichen, da diese eine ziemlich vollständige Übersicht der oft nicht genug beachteten Grundlagen des Dissociationsproblems von Elektrolyten in Lösung bilden.

Um so mehr will ich die Veröffentlichung nicht länger zurückhalten, als die folgenden Deduzierungen einige Verallgemeinerungen von recenten Herleitungen enthalten, und darunter auch der Beweis der Allgemeingültigkeit (also nicht nur für verdünnte Lösungen) der van't Hoffschen Formel $\frac{d \log k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$ enthalten ist. *v. L.*

[2]) Wiedem. Ann. **30**, 562; **31**, 189; **32**, 462; (1887) **34**, 139 (1888).

[3]) Diese Zeitschr. **8**, (2) 215.

Energie $\varphi' = TS - E, = 0$ setzte. Dadurch wurden T und V als unabhängige Veränderlichen betrachtet, und nicht T und p, was viel allgemeiner ist, indem bei Gleichgewichtsbestimmungen immer der Druck konstant bleibt und nicht das Volum.

Ich werde daher im folgenden das Problem ganz allgemein behandeln, mich dabei im wesentlichen — freilich mit gewissen Abänderungen — der Gibbs-Planckschen Darstellung anlehnend.

Es wird sich dann die van der Waalssche Formel in etwas allgemeinerer Gestalt wieder herausstellen.

I.

Seien $dS, dS', dS'' \ldots$ die Entropieänderungen verschiedener homogener, in Berührung stehender Körper (Phasen), und $d\sigma$ die Entropieänderung der Umgebung, so ist bei irgend einer eintretenden Veränderung:

$$dS + dS' + dS'' + \cdots + d\sigma > 0, \quad \text{oder} \quad \Sigma dS + d\sigma > 0.$$

Nun ist:

$$d\sigma = -\frac{dQ}{T},$$

wo Q die Wärme ist, welche von der Umgebung dem System mitgeteilt wird, da $d\sigma$ die Zunahme der Entropie der Umgebung ist.

Weiter ist:

$$dQ = \Sigma(dE + p\,dV),$$

wo das Summenzeichen sich wiederum auf die verschiedenen Phasen bezieht.

Wir haben somit:

$$\Sigma\left(dS - \frac{dE + p\,dV}{T}\right) > 0.$$

Nun ist allgemein:

$$dS = \frac{dS}{dT}dT + \frac{dS}{dp}dp + \frac{dS}{dn_1}dn_1 + \frac{dS}{dn_2}dn_2 + \frac{dS}{dn_3}dn_3 + \cdots$$

$$dE = \frac{dE}{dT}dT + \frac{dE}{dp}dp + \frac{dE}{dn_1}dn_1 + \frac{dE}{dn_2}dn_2 + \frac{dE}{dn_3}dn_3 + \cdots$$

$$dV = \frac{dV}{dT}dT + \frac{dV}{dp}dp + \frac{dV}{dn_1}dn_1 + \frac{dV}{dn_2}dn_2 + \frac{dV}{dn_3}dn_3 + \cdots,$$

wenn als unabhängig Veränderlichen T, p und die Molekülzahlen n_1, n_2, $n_3 \cdots$ der die verschiedenen Phasen zusammensetzenden Körper angenommen werden.

Da aber $dS - \frac{1}{T}(dE + p\,dV)$ nach T und p für jede Phase $= 0$, so hat man, wenn noch

$$\varphi = S - \frac{1}{T}(E + pV) \tag{1}$$

gesetzt wird, die Ungleichung:

$$\Sigma\left(\frac{d\varphi}{dn_1}dn_1 + \frac{d\varphi}{dn_2}dn_2 + \frac{d\varphi}{dn_3}dn_3 + \cdots\right) > 0.$$

Setzen wir nun die Variationen $dn_1, dn_2, dn_3 \ldots$ den ganzen Zahlen $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \ldots$ proportional, so dass z. B. bei der Reaktion $2H_2O = 2H_2 + O_2$, $\nu_1 = -2$, $\nu_2 = 2$, $\nu_3 = 1$ ist, und bei der Reaktion $KCl = K + Cl$, $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$, so hat man bei Gleichgewicht:

$$\nu_1\frac{d\varphi}{dn_1} + \nu_2\frac{d\varphi}{dn_2} + \nu_3\frac{d\varphi}{dn_3} + \cdots = 0, \tag{2}$$

wenn nur eine Phase in Betracht gezogen wird, und somit das Summenzeichen wegfällt.

Wir werden jetzt für φ seinen allgemeinen Wert suchen und diesen in obiger Gleichgewichtsbedingung einsetzen.

Bekanntlich lehrt die Thermodynamik:

$$\left.\begin{aligned} E &= cT + \left[T\left(\frac{d\omega}{dT}\right)_v - \omega\right] + E_0 \\ S &= c\log T + \left(\frac{d\omega}{dT}\right)_v + S_0, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo c die wahre spezifische Wärme ist, unabhängig von v und sehr wahrscheinlich auch unabhängig von T, so dass für $\int c\,dT$, cT geschrieben ist, und für $\int c\frac{dT}{T}$, $c\log T$. E_0 und S_0 sind Integrationskonstanten; E_0 ist bekanntlich die potentielle Energie im vollkommenen Gaszustande.

Die Grösse ω ist $= \int p\,dV$.

Man hat daher für $\varphi = S - \frac{1}{T}(E + pV)$:

$$\varphi = c(\log T - 1) + S_0 - \frac{E_0}{T} + \frac{\Theta}{T}, \tag{4}$$

wenn

$$\omega - pV = \Theta \tag{5}$$

gesetzt wird.

Schreiben wir weiter, was jedenfalls richtig ist, — ist doch c die wahre spezifische Wärme, E_0 die Energie im äussersten Zustande der Verdünnung, und S_0 die Entropiekonstante:

$$\left.\begin{aligned} &\underline{c = n_1 c_1 + n_2 c_2 + n_3 c_3 +} \cdots \\ &\underline{E_0 = n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 +} \cdots \\ &\underline{S_0 = n_1 (S_1 - R \log n_1) + n_2 (S_2 - R \log n_2) + n_3 (S_3 - R \log n_3)} + \cdots,^{1)} \end{aligned}\right\} (6)$$

so bekommt man:

$$\varphi = \{\Sigma(n_1 c_1)\}(\log T - 1) + \Sigma(n_1 S_1) - R\Sigma(n_1 \log n_1) - \frac{1}{T}\Sigma(n_1 E_1) + \frac{\Theta}{T},$$

somit

$$\frac{d\varphi}{dn_1} = c_1 (\log T - 1) + S_1 - R(1 + \log n_1) - \frac{E_1}{T} + \frac{1}{T}\frac{d\Theta}{dn_1}.$$

Die obige Gleichgewichtsbedingung (2) wird daher:

$$\begin{aligned} \{\Sigma(\nu_1 c_1)\}(\log T - 1) + \Sigma\{\nu_1 (S_1 - R)\} - \\ - R(\nu_1 \log n_1 + \nu_2 \log n_2 + \nu_3 \log n_3 + \cdots) - \\ - \frac{1}{T}\Sigma(\nu_1 E_1) + \frac{1}{T}\Sigma\left(\nu_1 \frac{d\Theta}{dn_1}\right) = 0, \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} \nu_1 \log \frac{n_1}{\Sigma n_1} + \nu_2 \log \frac{n_2}{\Sigma n_1} + \nu_3 \log \frac{n_3}{\Sigma n_1} + \cdots = \\ = \frac{1}{R}\left[\{\Sigma(\nu_1 c_1)\}(\log T - 1) + \Sigma\{\nu_1 (S_1 - R)\}\right] - \\ - (\Sigma \nu_1) \log \Sigma n_1 - \frac{1}{RT}\left\{\Sigma(\nu_1 E_1) - \Sigma\left(\nu_1 \frac{d\Theta}{dn_1}\right)\right\}. \end{aligned}$$

Setzen wir nun:

$$\underline{\frac{n_1}{\Sigma n_1} = C_1}, \quad \underline{\frac{n_2}{\Sigma n_1} = C_2}, \quad \underline{\frac{n_3}{\Sigma n_1} = C_3} \cdots \text{(die „Konzentrationen“)}, \quad (7)$$

und bedenken wir, dass $\Sigma(\nu_1 c_1) = 0$ ist, da die Atomwärmen gleich sind, so haben wir folgende ganz allgemeine Formel für das Gleichgewicht beliebiger Körper in einer homogenen Phase:

$$\left.\begin{aligned} &\underline{\underline{\log K = \nu_1 \log C_1 + \nu_2 \log C_2 + \nu_3 \log C_3 +}} \cdots = \\ &\underline{\underline{= \frac{1}{R}\Sigma\{\nu_1 (S_1 - R)\} - (\Sigma \nu_1) \log \Sigma n_1 - \frac{1}{RT}\left\{\Sigma(\nu_1 E_1) - \Sigma\left(\nu_1 \frac{d\Theta}{dn_1}\right)\right\},}} \end{aligned}\right\} (8)$$

[1]) Siehe die erste der oben citierten Planckschen Abhandlungen.

welche Gleichung nur noch eine unbestimmte Grösse enthält, $\Sigma\left(\nu_1 \frac{d\Theta}{dn_1}\right)$, welche, je nach der besonderen Zustandsgleichung des betreffenden homogenen Gemenges, einen anderen Wert annehmen wird.

II.

Wir bestimmen jetzt den Wert von $\Sigma\left(\nu_1 \frac{d\Theta}{dn_1}\right)$ unter speziellen Annahmen.

a) Für Gasgemenge.

Hier ist:

$$\underline{pV = (\Sigma n_1) RT,}$$

somit

$$\omega = \int p\,dV = (\Sigma n_1) RT \log V$$

und

$$\Theta = \omega - pV = (\Sigma n_1) RT \log V - (\Sigma n_1) RT.$$

Dadurch wird:

$$\frac{d\Theta}{dn_1} = (\Sigma n_1) RT \frac{d \log V}{dn_1} + RT \log V - RT,$$

oder, indem

$$\frac{d \log V}{dn_1} = \frac{1}{V}\frac{dV}{dn_1} = \frac{1}{\Sigma n_1}, \quad \text{weil} \quad \underline{\frac{dV}{dn_1} = \frac{V}{\Sigma n_1}},$$

$$\underline{\frac{d\Theta}{dn_1} = RT \log V,} \tag{9}$$

und daher, wenn wir für $\log \frac{V}{\Sigma n_1}$ schreiben $\log \frac{RT}{p}$,

$$\log K = \left[\frac{1}{R}\Sigma\{\nu_1(S_1 - R)\} + (\Sigma \nu_1)\log\frac{RT}{p}\right] - \frac{1}{RT}\Sigma(\nu_1 E_1). \tag{10}$$

b) Für Flüssigkeitsgemenge (Lösungen).

Wir gebrauchen die van der Waalssche Gleichung:

$$\underline{\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = (\Sigma n_1) RT,}$$

wo a und b ganz willkürliche Funktionen von p und T sein mögen.

Hieraus findet man:

$$\omega = \int p\,dV = (\Sigma n_1) RT \log(V - b) + \frac{a}{V}\cdot$$

und

$$\Theta = \omega - pV = (\Sigma n_1) RT\left(\log(V - b) - \frac{V}{V - b}\right) + \frac{2a}{V},$$

somit

$$\frac{d\Theta}{dn_1} = RT\left(\log(V-b) - \frac{V}{V-b}\right) + \left\{(\Sigma n_1)RT\frac{V}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}\right\}\frac{dV}{dn_1} -$$

$$- (\Sigma n_1)RT\frac{2V-b}{(V-b)^2}\frac{db}{dn_1} + \frac{2}{V}\frac{da}{dn_1}.$$

Differenzieren wir die van der Waalssche Gleichung nach n_1, so bekommt man nach gehöriger Reduktion (Multiplizierung des Resultats mit $\frac{V}{V-b}$ und Einsetzung von $\frac{(\Sigma n_1)RT}{V-b}$ statt $p + \frac{a}{V^2}$):

$$\left\{(\Sigma n_1)RT\frac{V}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}\right\}\frac{dV}{dn_1} =$$

$$= RT\frac{V}{V-b} + (\Sigma n_1)RT\frac{V}{(V-b)^2}\frac{db}{dn_1} - \frac{1}{V}\frac{da}{dn_1}.$$

Somit wird:

$$\frac{d\Theta}{dn_1} = RT\log(V-b) - \frac{(\Sigma n_1)RT}{V-b}\frac{db}{dn_1} + \frac{1}{V}\frac{da}{dn_1}, \tag{11}$$

und daher für Flüssigkeitsgemenge:

$$\left.\begin{aligned}\log K = \left[\frac{1}{R}\Sigma\{\nu_1(S_1 - R)\} + (\Sigma\nu_1)\log\frac{V-b}{\Sigma n_1} - \frac{\Sigma n_1}{V-b}\Sigma\left(\nu_1\frac{db}{dn_1}\right)\right] - \\ - \frac{1}{RT}\left[\Sigma(\nu_1 E_1) - \frac{1}{V}\Sigma\left(\nu_1\frac{da}{dn_1}\right)\right],\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

die van der Waalssche Formel, aber hergeleitet mit T und p als unabhängig Veränderlichen, statt T und V.

Setzen wir in dieser Gleichung $b = 0$, $a = 0$, so bekommen wir wiederum Gleichung **(10)** für vollkommene Gase.

c) Für verdünnte Lösungen binärer Elektrolyte.

Es ist in diesem Falle $\frac{db}{dn_1}, \frac{db}{dn_2} \cdots = 0$ zu setzen, nicht aber $\frac{da}{dn_1}$ u. s. w.

Ist n_1 die Molekülzahl des reinen Lösungsmittels, so wird a für verdünnte Lösungen, wenn somit n_1 gross bezw. $n_2, n_3 \ldots$ sein wird, darstellbar sein durch die Formel:

$$a = a_{11}n_1^2 + 2a_{12}n_1 n_2 + 2a_{13}n_1 n_3 + \cdots, \tag{13}$$

und deshalb die Differentialquotienten $\frac{da}{dn_1}$ u. s. w. durch

$$\frac{da}{dn_1} = 2n_1 a_{11} + 2n_2 a_{12} + 2n_3 a_{13} + \cdots = 2n_1 a_{11},$$

$$\frac{da}{dn_2} = 2n_1 a_{12}, \quad \frac{da}{dn_3} = 2n_1 a_{13} \cdots$$

$\Sigma\left(\nu_1 \frac{da}{dn_1}\right)$ wird somit $= 2n_1 (\nu_1 a_{11} + \nu_2 a_{12} + \nu_3 a_{13} + \cdots) =$ $= 2n_1 \Sigma(\nu_1 a_{11})$ und wir haben für verdünnte Lösungen:

$$\log K = \left[\frac{1}{R} \Sigma \{\nu_1 (S_1 - R)\} + (\Sigma \nu_1) \log \frac{V-b}{\Sigma n_1}\right] - \\ - \frac{1}{RT}\left[\Sigma(\nu_1 E_1) - \frac{2n_1}{V} \Sigma(\nu_1 a_{11})\right],$$

oder speziell bei Dissociation binärer Elektrolyte, z. B. $KCl = K + Cl$ in Wasser [ν_1 (Wasser) $= 0$, $\nu_2(KCl) = -1$, $\nu_3(K) = 1$, $\nu_4(Cl) = 1$]:

$$\left.\begin{aligned} \log K = \left[\frac{1}{R}(S_3 + S_4 - S_2 - R) + \log \frac{V-b}{n_1}\right] - \\ - \frac{1}{RT}\left[(E_3 + E_4 - E_2) - \frac{2n_1}{V}(a_{13} + a_{14} - a_{12})\right]. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Aus den gefundenen Werten für $\log K$ ist nun ersichtlich, dass nur bei Gasen, und bei Lösungen in äusserster Verdünnung, bei p und T konstant, $\log K$ eine konstante Grösse ist, welche nur von der qualitativen, nicht aber von der quantitativen Zusammensetzung des Gemenges abhängig ist. Bei äusserst verdünnten Lösungen wird nämlich $\frac{V-b}{n_1} = \frac{V}{n_1} =$ Konst. (= dem spezifischen Volum des Lösungsmittels).

Ist die Lösung nicht mehr unendlich verdünnt, doch immerhin noch verdünnt genug, so ist nicht $\log K$, sondern $\log K \frac{n_1}{V-b}$ eine konstante Grösse.

$\log K$ kann bei verdünnten Lösungen gross und positiv werden, wenn $a_{13} + a_{14} - a_{12}$ positiv sehr gross wird, d. h. wenn die spezifische Anziehung des Lösungsmittels zu den Bestandteilen der gelösten Substanz sehr viel grösser ist als die Anziehung des Lösungsmittels zu den unzersetzten Molekeln dieser Substanz. Nur dann ist es mög-

lich, dass die Grösse

$$-(E_3 + E_4 - E_2) + \frac{2n_1}{V}(a_{13} + a_{14} - a_{12})$$

ungeachtet dem gross positiven Werte von $E_3 + E_4 - E_2$, wie bei *KCl*, gross positiv ausfällt. Ist dagegen $a_{13} + a_{14} - a_{12}$ klein und positiv, oder sogar negativ, so kann, besonders wenn $E_3 + E_4 - E_2$ gross und positiv ist, $\log K$ gross und negativ ausfallen.

Letztere Überlegungen sind zuerst von Herrn Ciamician[1]) gemacht, doch erst von Prof. van der Waals scharf formuliert worden, indem van der Waals der erste war, welcher für Flüssigkeiten den genauen Wert von $\log K$ abgeleitet hat.

III.

Prof. Planck hat in einer seiner Abhandlungen eine schöne Herleitung der Differentialquotienten $\frac{d \log K}{dT}$ und $\frac{d \log K}{dp}$ gegeben, jedoch in einer Form, wobei es erscheinen könnte, dass seine Resultate nur für verdünnte Lösungen zutreffen würden. Ich habe daher die jetzt folgende Ableitung ganz allgemein gehalten, d. h. E, S und V nicht durch $n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \cdots$ u. s. w. ersetzt, und es wird sich dann herausstellen, dass die merkwürdigen Planckschen Formeln ganz allgemein für ganz beliebige Systeme Geltung haben.

Unsere ursprüngliche Gleichgewichtsbedingung (2) lautete:

$$\nu_1 \frac{d\varphi}{dn_1} + \nu_2 \frac{d\varphi}{dn_2} + \nu_3 \frac{d\varphi}{dn_3} + \cdots = 0,$$

oder

$$\nu_1 \left[\frac{dS}{dn_1} - \frac{1}{T}\left(\frac{dE}{dn_1} + p\frac{dV}{dn_1}\right)\right] + \nu_2 \left[\frac{dS}{dn_2} - \frac{1}{T}\left(\frac{dE}{dn_2} + p\frac{dV}{dn_2}\right)\right] + \\ + \nu_3 [\cdots] + \cdots = 0.$$

Nun ist:

$$S = S' - R(n_1 \log C_1 + n_2 \log C_2 + n_3 \log C_3 + \cdots),$$

deshalb

$$\frac{dS}{dn_1} = \frac{dS'}{dn_1} - R \log C_1, \text{ u.s.w.}^2).$$

[1]) Diese Zeitschr. 6, (5) 403.

[2]) Denn $\frac{d}{dn_1}(n_1 \log C_1 + n_2 \log C_2 + n_3 \log C_3 + \cdots)$ ist einfach $\log C_1$.

Wir bekommen somit:

$$\nu_1\left[\frac{dS'}{dn_1}-\frac{1}{T}\left(\frac{dE}{dn_1}+p\frac{dV}{dn_1}\right)\right]+\nu_2\left[\frac{dS'}{dn_2}-\frac{1}{T}\left(\frac{dE}{dn_2}+p\frac{dV}{dn_2}\right)\right]+$$
$$+\nu_3\,[\cdots]+\cdots=$$
$$=R\,(\nu_1\log C_1+\nu_2\log C_2+\nu_3\log C_3+\cdots).$$

Setzen wir nun zur Abkürzung:

$$\left.\begin{array}{l}\underline{\dfrac{d\varphi'}{dn_1}=\dfrac{dS'}{dn_1}-\dfrac{1}{T}\left(\dfrac{dE}{dn_1}+p\dfrac{dV}{dn_1}\right)=\varphi_1,\ \text{u. s. w.}}\\[2ex] \underline{\dfrac{dS'}{dn_1}=s_1,\ \text{u. s. w.},}\quad \underline{\dfrac{dE}{dn_1}=\varepsilon_1,\ \text{u. s. w.},}\quad \underline{\dfrac{dV}{dn_1}=v_1,\ \text{u. s. w.},}\end{array}\right\}\qquad(15)$$

so wird: $\qquad \nu_1\varphi_1+\nu_2\varphi_2+\nu_3\varphi_3+\cdots=R\log K.$

Differenzieren wir nun

$$\varphi_1=s_1-\frac{1}{T}(\varepsilon_1+pv_1)$$

nach T und p, so wird erhalten:

$$d\varphi_1=ds_1-\frac{1}{T}(d\varepsilon_1+pdv_1)+\frac{1}{T^2}(\varepsilon_1+pv_1)\,dT-\frac{v_1}{T}\,dp.$$

Nun ist bekanntlich (nach T und p):

$$dS-\frac{1}{T}(dE+pdV)=0,$$

deshalb auch

$$dS'-\frac{1}{T}(dE+pdV)=0,$$

und auch

$$d\left(\frac{dS'}{dn_1}\right)-\frac{1}{T}\left(d\frac{dE}{dn_1}+pd\frac{dV}{dn_1}\right)=0,$$

oder

$$ds_1-\frac{1}{T}(d\varepsilon_1+pdv_1)=0,$$

und es ist daher einfach:

$$d\varphi_1=\frac{1}{T^2}(\varepsilon_1+pv_1)\,dT-\frac{v_1}{T}\,dp,$$

oder

$$\underline{\frac{d\varphi_1}{dT}=\frac{\varepsilon_1+pv_1}{T^2}};\quad \underline{\frac{d\varphi_1}{dp}=-\frac{v_1}{T}}.\qquad(16)$$

Da nun $\quad \dfrac{d\log K}{dT}=\dfrac{1}{R}\left(\nu_1\dfrac{d\varphi_1}{dT}+\nu_2\dfrac{d\varphi_2}{dT}+\nu_3\dfrac{d\varphi_3}{dT}+\cdots\right),$

so findet man schliesslich:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d \log K}{d T} &= \frac{1}{R T^2}\left\{\Sigma\left(\nu_1 \frac{d E}{d n_1}\right) + p\, \Sigma\left(\nu_1 \frac{d V}{d n_1}\right)\right\}, \\ \text{und gleicherweise} \\ \frac{d \log K}{d p} &= -\frac{1}{R T}\left\{\Sigma\left(\nu_1 \frac{d V}{d n_1}\right)\right\}, \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

welche Formeln nun ganz allgemein sind, und in welche nur $\frac{dE}{dn_1}\cdots$ und $\frac{dV}{dn_1}\cdots$ durch ihre speziellen Werte zu ersetzen sind, um in speziellen Fällen Formeln für $\frac{d \log K}{dT}$ und $\frac{d \log K}{dp}$ herzuleiten.

Es ist in obiger Gleichung $\Sigma\left(\nu_1 \frac{dE}{dn_1}\right)$ nichts anderes als die Energieänderung durch die stattfindende Umsetzung, welche der wahren Umsetzungswärme gleich sein wird (in Arbeitseinheiten gemessen).

Weiter ist $\Sigma\left(\nu_1 \frac{dV}{dn_1}\right)$ die ganze durch die Reaktion eintretende Volumänderung ΔV, deshalb $p\Delta V$, die damit korrespondierende äussere Arbeit W (bei Flüssigkeiten und Lösungen zu vernachlässigen), und es kann geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d \log K}{d T} &= \frac{1}{R T^2}(q + W) = \frac{Q}{R T^2} \\ \frac{d \log K}{d p} &= -\frac{\Delta V}{R T}, \end{aligned}\right\} \quad (17a)$$

wenn Q die totale (gewöhnliche) Umsetzungswärme ist, der inneren Umsetzung und der geleisteten äusseren Arbeit zufolge.

Erstere Gleichung ist die van't Hoffsche Formel, welche somit nicht nur für Gase oder verdünnte Lösungen, **sondern für jede Zustandsänderung streng richtig ist.**

Es ist hierbei zu beachten, dass die genannten Umsetzungswärmen (resp. Dissociationswärmen) immer diejenigen sind, welche bei Bildung von 1 Äquivalent des Systems in Betracht kommen.

IV.

Berechnen wir nunmehr die Werte von $\frac{dE}{dn_1}\cdots, \frac{dV}{dn_1}\cdots$ für die oben behandelten Fälle.

a) Für Gasgemenge.

$$\frac{dV}{dn_1}=\frac{V}{\Sigma n_1}=\frac{RT}{p},\quad E=cT+E_0,\quad \frac{dE}{dn_1}=c_1T+E_1,$$

deshalb, weil $\Sigma \nu_1 c_1=0$,

$$\left.\begin{aligned}&\frac{d\log K}{dT}=\frac{1}{RT^2}\{\Sigma(\nu_1E_1)+(\Sigma\nu_1)RT\}=\frac{q+W}{RT^2}=\frac{Q}{RT^2}\\&\frac{d\log K}{dp}=-\frac{\Sigma\nu_1}{p}=-\frac{\Delta V}{RT}.\end{aligned}\right\}\quad(18)$$

b) Für Flüssigkeitsgemenge (Lösungen).

In der Gleichung

$$E=cT+\left[T\left(\frac{d\omega}{dT}\right)_v-\omega\right]+E_0$$

ist $\omega=\int p\,dV=RT\log(V-b)+\frac{a}{V},\ T\left(\frac{d\omega}{dT}\right)_v=RT\log(V-b)$,

somit einfach:

$$E=cT-\frac{a}{V}+E_0.$$

Bei dieser Herleitung sind in der van der Waalsschen Zustandsgleichung a und b nach T als konstante Grössen betrachtet, was im allgemeinen nicht zutreffen wird. Es ist daher obiger Ausdruck für E nur angenähert richtig.

Wir haben nun weiter:

$$\frac{dE}{dn_1}=c_1T+E_1-\frac{1}{V}\frac{da}{dn_1}+\frac{a}{V^2}\frac{dV}{dn_1},$$

und somit $(\Sigma\nu_1c_1=0)$:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{d\log K}{dT}=\frac{1}{RT^2}\left\{\Sigma(\nu_1E_1)-\frac{1}{V}\Sigma\left(\nu_1\frac{da}{dn_1}\right)+\left(p+\frac{a}{V^2}\right)\Sigma\left(\nu_1\frac{dV}{dn_1}\right)\right\}=\\&\qquad=\frac{q+W}{RT^2}=\frac{Q}{RT^2}\\&\frac{d\log K}{dp}=-\frac{1}{RT}\left\{\Sigma\left(\nu_1\frac{dV}{dn_1}\right)\right\}=-\frac{\Delta V}{RT}.\end{aligned}\right\}\quad(19)$$

q ist hier

$$= \Sigma(\nu_1 E_1) - \frac{1}{V}\Sigma\left(\nu_1 \frac{da}{dn_1}\right) + \frac{a}{V^2}\Sigma\left(\nu_1 \frac{dV}{dn_1}\right); \quad W = p\Sigma\left(\nu_1 \frac{dV}{dn_1}\right).$$

ΔV ist bei Flüssigkeiten immer äusserst gering, so dass $W = p\Delta V$ und $\frac{d \log K}{dp}$ ohne erhebliche Fehler $= 0$ gesetzt werden können. Nicht aber ist $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)\Delta V = 0$, wie leicht zu zeigen ist.

Sind doch $\frac{dV}{dn_1}$, $\frac{dV}{dn_2}$ u. s. w. angenähert $= \frac{V}{\Sigma n_1}$ ($=$ dem spezifischen Volum des Gemenges), somit $\Sigma\left(\nu_1 \frac{dV}{dn_1}\right) = (\Sigma\nu_1)\frac{V}{\Sigma n_1}$. Nun ist $p + \frac{a}{V^2} = \frac{\Sigma n_1 RT}{V - b}$, deshalb angenähert

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)\Sigma\left(\nu_1 \frac{dV}{dn_1}\right) = (\Sigma\nu_1) RT,$$

d. h.: Bei Flüssigkeitsgemengen ist die innere Arbeit $\left(\frac{a}{V^2}\Delta V\right)$ + die äussere Arbeit ($p\Delta V$) nahezu der äusseren Arbeit bei Gasen $(\Sigma\nu_1)RT$ gleich.

Da aber $p\Delta V$ bei Flüssigkeiten nahezu $= 0$ ist, so hat sich die äussere Arbeit des Gasgemenges fast genau in innere Arbeit umgewandelt.

V.

Rekapitulieren wir das oben angeführte, und fassen wir dabei ausschliesslich verdünnte Lösungen binärer Elektrolyte ins Auge, so haben wir folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
\log K &= \left[\frac{1}{R}(S_3 + S_4 - S_2 - R) + \log \frac{V - b}{n_1}\right] - \\
&\qquad - \frac{1}{RT}\left[(E_3 + E_4 - E_2) - \frac{2n_1}{V}(a_{13} + a_{14} - a_{12})\right] \\
\frac{d \log K}{dT} &= \frac{Q}{RT^2} \\
\Big[Q &= (E_3 + E_4 - E_2) - \frac{2n_1}{V}(a_{13} + a_{14} - a_{12}) + \left(p + \frac{a}{V^2}\right)\Delta V\Big].
\end{aligned}\right\} \quad \text{(a)}$$

Nun war $\log K = \nu_1 \log C_1 + \nu_2 \log C_2 + \nu_3 \log C_3 + \cdots$, somit hier, wo $\nu_1 = 0$, $\nu_2 = -1$, $\nu_3 = 1$, $\nu_4 = 1$,

$$\log K = -\log C_1 + \log C_3 + \log C_4,$$

oder
$$K = \left(\frac{n_2}{\Sigma n_1}\right)^{-1} \left(\frac{n_3}{\Sigma n_1}\right)^1 \left(\frac{n_4}{\Sigma n_1}\right)^1 = \frac{n_3{}^2}{n_2 n_1},$$

weil $n_3 = n_4$ und $\Sigma n_1 = n_1$ gesetzt werden kann.

Führen wir den „Dissociationsgrad" α ein, so ist, wenn ursprünglich 1 Gramm-Mol. KCl in n_1 Gramm-Mol. H_2O gelöst wurde, $n_3 = \alpha$, $n_2 = 1 - \alpha$.

Folglich:
$$K = \frac{\alpha^2}{n_1(1-\alpha)}. \tag{b}$$

Ist $\log K$ gross und positiv, so ist es auch K, und α wird nicht weit von 1 entfernt sein, d. h. schon bei mässigen Verdünnungen wird die gelöste Substanz in hohem Grade dissociiert sein. Ist dagegen $\log K$ gross und negativ, so wird K nahezu $= 0$ sein, somit α gleichfalls nicht weit von 0 entfernt, d. h. selbst bei grossen Verdünnungen wird die gelöste Substanz noch relativ wenig dissociiert sein.

In welchen Fällen $\log K$ gross positiv oder gross negativ ausfällt, wurde auf Seite 248 dieser Abhandlung abgeleitet.

Bemerkung. Dass Prof. Ostwald nicht schreibt $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)n_1}$, sondern $K_0 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$, hat seinen Grund darin, dass er nicht als Verdünnungsmass die Zahl der Gramm-Mol. Wasser nimmt, auf welche 1 Gramm-Mol. Substanz gelöst ist, sondern das Wasservolum V in Litern, in welchem 1 Gramm-Mol. Substanz gelöst ist $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ ist somit $= K n_1$ oder $= K_0 V$, und es kann leicht eine Beziehung zwischen K und K_0 hergeleitet werden.

Da V, das Volum von n_1 Gramm-Mol. Wasser, $= 0{\cdot}018\, n_1$ Liter ist, so hat man $K n_1 = K_0 \times 0{\cdot}018\, n_1$, deshalb

$$K = K_0 \times 0{\cdot}018.$$

Die Ostwaldsche Konstante K_0 ist somit mit 0·018 zu multiplizieren, um den Wert der Konstante K unserer obigen Gleichungen zu erhalten.

Middelburg, Juni 1892.

Über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen.

Von

G. Tammann.

(Aus den Nachrichten der königl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen. Nr. 6. 1891.)

Um die Thatsache der Semipermeabilität zu erklären, hat M. Traube[1]) in den Niederschlagsmembranen Poren angenommen, durch die wohl die Wassermoleküle hindurch diffundieren, die aber von den Molekülen gewisser anderer Stoffe nicht passiert werden können. Nach Traube sind die Niederschlagsmembranen Atomsiebe, mit deren Hilfe man die relative Grösse der Moleküldurchmesser bestimmen kann. Aus der Porentheorie Traubes folgt der Satz: Moleküle, die durch die Niederschlagsmembranen mit weiten Poren nicht hindurchgehen, können durch Niederschlagsmembranen mit engen Poren erst recht nicht durchtreten. Sollten sich Thatsachen finden, die gegen diesen Satz sprechen, so wäre die Porentheorie Traubes hinfällig.

In jüngster Zeit hat Ostwald[2]) die Anschauungen Traubes auf die Ionen der gelösten Stoffe übertragen und darauf aufmerksam gemacht, dass man nicht von der Durchlässigkeit der Membran für ein Salz, sondern von der für bestimmte Ionen zu sprechen hätte. Ein Salz kann nur dann durch die Membran treten, wenn beide Ionen desselben die Membran zu durchdringen vermögen. Vermag auch nur eines der Ionen die Membren nicht zu durchdringen, so wird auf der anderen Seite der Membran das Salz nie nachgewiesen werden können. Aus Ostwalds Anschauungen ergiebt sich betreffs des Verhaltens von Salzen gegenüber Niederschlagsmembranen ein allgemeiner Satz, nämlich der: dass alle Verbindungen eines Ions, welches die Membran nicht durchdringt, ebenfalls nicht durch die Membran diffundieren. Dieser Satz könnte durch das Verhalten des nicht dissociierten Anteils mannigfache Einschränkungen erleiden, da ja immerhin der Fall denkbar wäre, dass, wenn auch beide Ionen durch die Membran nicht diffundieren, es doch der nicht dissociierte Anteil thut. Einen Satz zu schaffen, wie

---

[1]) M. Traube, Archiv f. Anatomie und Physiologie 1867, 87.

[2]) W. Ostwald, diese Zeitschr. 6, 71. 1890.

den: kann eines der Ionen oder beide Ionen die Membran nicht durchdringen, so kann es der nicht dissociierte Anteil auch nicht, wäre mindestens verfrüht, da die Beobachtungen von Pfeffer[1]) am Protoplasma strikt gegen die auf dem Boden der Porentheorie stehende Ansicht sprechen, nämlich die: ein Stoff geht um so leichter durch eine Membran, je weniger Atome in seinem Molekül enthalten sind. Es ist nicht bekannt, ob bei der Diffusion eines Elektrolyten durch eine Niederschlagsmembran die Ionen oder der nicht dissociierte Anteil oder beide Arten von Molekülen diffundieren. Es werden später einige Messungen über die durch eine Niederschlagsmembran durchdiffundierten Mengen verschiedener Säuren mitgeteilt werden, aus denen allerdings zu folgen scheint, dass hauptsächlich die Ionen die Membran durchdringen.

Zur Prüfung der Anschauungen von Traube und Ostwald habe ich eine Reihe von Versuchen, teils schon vor mehreren Jahren, ausgeführt. Die einzigen mir bekannten Angaben über die Permeabilität von Niederschlagsmembranen rühren von M. Traube[2]) und mir[3]) her; da unter denselben einige widersprechende Angaben vorkommen, so habe ich sie bei anderer Versuchsanordnung nochmals geprüft.

1. Ist man berechtigt die Niederschlagsmembranen als Molekülsiebe zu betrachten? Zur Entscheidung dieser Frage wurden mit den Membranen, die sich bei der Berührung der Lösungen von Gerbsäure und Leim, von Ferrocyankalium und Zinksulfat und von Ferrocyankalium und Kupfersulfat bilden, Versuche betreffs ihrer Permeabilität für Farbstoffe angestellt. Die Konzentrationen der Membranogene waren folgende: Gerbsäure 1%, Leim 1% Lösung; Kupfersulfat, Zinksulfat und Ferrocyankalium 0·05 g Molekül in Liter. Zu den Lösungen der Gerbsäure und des Ferrocyankaliums wurde ein wenig der tabellierten Farbstoffe gesetzt, und deren Lösungen dann vorsichtig in einem Reagensrohr auf die Leim-, die Kupfer- und Zinksulfatlösung geschichtet. Nach einer Stunde wurde nachgesehen, ob durch die Membran etwas vom Farbstoff durchgedrungen war. Blieb die Grenze zwischen der angefärbten Lösung und der farblosen scharf, wie gleich nach dem Übereinanderschichten, so wurde in der Tabelle impermeabel verzeichnet. Hatte sich dagegen um die Membran ein nach unten hin heller abschattierter Hof gebildet, so wurde in der Tabelle permeabel

[1]) W. Pfeffer, Abhandl. der Sächs. Gesellsch. **16**, 338. 1890.

[2]) M. Traube, loc. cit. 133—141.

[3]) G. Tammann, Wied. Ann. **34**, 310, 1888 und Mémoires de l'Acad. de St. Pétersbourg **35**, Nr. 9, 169. 1887.

notiert. Ich habe dabei drei verschiedene Grade der Permeabilität unterschieden; die Abkürzungen in der Tabelle bedeuten: perm. sp. nur eine leichte Andeutung des Hofes, perm. eine sehr deutliche Ausbildung des Hofes und sehr perm. ein sofortiges Erscheinen des Farbstoffes in der angefärbten Lösung. In diesem letzteren Falle wird die ganze farblose Lösung bald gefärbt. Geht der Farbstoff sehr langsam durch die Membran, so haben sich die osmotischen Druckdifferenzen schon ausgeglichen, bevor der Farbstoff in deutlich wahrnehmbarer Menge durch die Membran diffundiert ist, und die Bedingung zur Ausbildung des gefärbten Hofes, das Fehlen störender Konvektionsströme ist vorhanden. Geht aber Farbstoff in grossen Quantitäten durch die Membran, so wird, da der osmotische Strom anfangs seine volle Thätigkeit entwickelt, die ganze Lösung durch die Konvektionsströme gefärbt. In den ersten sechs Stunden war bei keinem Farbstoffe, wenn derselbe nicht innerhalb der ersten Stunde durchgetreten war, eine Diffusion durch die Membran zu bemerken. Nach 24 Stunden aber hatte sich an der gerbsauren Leim- und der Ferrocyankupfermembran eine starke Fällung gebildet; infolgedessen waren in die Leimlösung alle in der Tabelle verzeichneten Farbstoffe, mit Ausnahme von Lackmus, gelangt; ebenso in die Kupferlösung alle mit Ausnahme von Methylviolett 2 B, Brillantgrün, Baumwollenblau, Methylorange und Lackmus. In der Zinksulfatlösung war nach 24 Stunden nichts, was nicht schon in der ersten Stunde bemerkt wurde, durchgetreten. Die Ferrocyanzinkmembran hatte sich aber auch nur wenig verdickt, sie war trübe geworden, starke Fällungen bilden sich an ihr nie aus. Fast alle der untersuchten Farbstoffe sind Salze, nur Eosin und Methyleosin sind freie Säuren, und gerade diese sind am reichlichsten durch alle Membranen hindurchgetreten. Wie wir später sehen werden, gehen alle Säuren durch die Niederschlagsmembranen. Alle anderen Farbstoffe sind Salze, und zwar haben wir zwei Gruppen zu unterscheiden: 1. Salze, deren Basen gefärbt sind, untersucht wurden Chloride, Oxalate, Pikrate; 2. Natronsalze, deren Säureradikale gefärbt sind, und die grösstenteils zu den Sulfonsäuren gehören. Die Stoffe sind der Kürze wegen mit ihren Handelsnamen bezeichnet und innerhalb jeder Gruppe nach der Anzahl von Atomen im gefärbten Ion geordnet.

I. Salze gefärbter Basen.	Membran aus gerbsaurem Leim	aus Ferrocyanzink	aus Ferrocyankupfer	
Fuchsin-Chlorid	perm.	imperm.	perm.	1.
Diamantfuchsin-Chlorid	perm. sp.	imperm.	perm. sp.	2.
Safranin-Chlorid	perm.	imperm.	imperm.	
Methylviolett-5B-Chlorid	imperm.	imperm.	imperm.	

I. Salze gefärbter Basen.	Membran aus gerbsaurem Leim	aus Ferrocyanzink	aus Ferrocyankupfer	
Brillantgrün-Oxalat	perm. sp.	imperm.	imperm.	
Anilingrün-Pikrat	perm.	perm. sp.	imperm.	
Methylviolett-5B-Chlorid	imperm.	imperm.	imperm.	
II. Natronsalze der Sulfonsäuren.				
Methylorange	perm.	imperm.	imperm.	
Orange 2	imperm.	imperm.	imperm.	
Bordeaux R	perm. sp.	perm.	imperm.	3.
Ponceau 3R	perm. sp.	perm. sp.	perm.	4.
Marineblau	imperm.	imperm.	imperm.	
Baumwollenblau	imperm.	perm.	imperm.	5.
Erytrosin extra, Tetrajodfluorescennatrium	perm.	sehr perm.	imperm.	6.
Lackmussaures-Kali	imperm.	imperm.	imperm.	
III. Säuren.				
Eosin	sehr perm.	perm.	sehr perm.	7.
Methyleosin	sehr perm.	sehr perm.	sehr perm.	

Von 17 Farbstoffen gehen 11 durch die Membran aus Gerbsäure und Leim, 7 durch die Ferrocyanzinkmembran und nur 5 durch die Ferrocyankupfermembran. Betrachtet man die Membranen als Atomsiebe, so hätte man damit die Reihenfolge der Lochweiten in den Sieben festgestellt. Notwendigerweise darf aber ein Atom, welches durchs Sieb mit grösster Lochweite nicht hindurchgeht, ein Sieb mit engen Löchern erst recht nicht passieren. Man kann sich leicht in der Tabelle überzeugen, dass dieser Bedingung nicht genügt wird. Es kommen 7 Ausnahmen vor, die in der Tabelle mit Ziffern bezeichnet sind.

2. Diffusion der Säuren durch die Ferrocyankupfermembran. Alle Säuren durchdringen die Niederschlagsmembran aus Ferrocyankupfer, und zwar diffundieren die schwachen Säuren wenig, die starken Säuren in grosser Menge durch die Membran. Man kann die Diffusion der Säuren durch eine Ferrocyankupfermembran leicht in folgender Weise verfolgen. Über eine Lösung der Säure (0·05 g-Mol.) und des entsprechenden Kupfersalzes (0·05 g-Mol.) wird in einem schief gehaltenen Reagensglase eine mit Lackmus gefärbte Lösung von Ferrocyankalium (0·1 g-Mol.) geschichtet. Bei den starken Säuren: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Pseudokumolsulfonsäure und Tribromessigsäure nimmt man dicht über der Ferrocyankupfermembran eine scharf ausgebildete rote Zone wahr, aus der sich rote Schlieren durch die Ferrocyankaliumlösung erheben, oben sammeln sich die verdünnten Lösungsschichten der Ferrocyankaliumlösung an, und in einer Minute färbt

sich etwa 1 cm-Lösungssäule von oben herab nach unten hin rot. Bei schwachen Säuren ist der rote Saum über der Ferrocyankupfermembran nicht zu beobachten, sonst geht wie früher die Rotfärbung der Lösung nur langsamer von oben herab vor sich. Die untersuchten schwachen Säuren sind: Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Weinsäure, Citronensäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure. Natürlich kann man bei anders gewählten Konzentrationen der Lösungen auch andere Bilder beobachten. Herrscht in der Lösung der Säure und des Kupfersalzes höherer osmotischer Druck als in der Ferrocyankaliumlösung, so tritt die Rotfärbung ebenfalls an der oberen Seite der Membran auf, um sich aber von unten nach oben langsam, entsprechend der Diffusion der Säure, zu verbreiten.

Die Beobachtung, dass starke Säuren augenscheinlich in bedeutend grösserer Menge als die schwachen Säuren durch die Ferrocyankupfermembran treten, machte einige quantitative Parallelversuche mit verschiedenen Säuren wünschenswert. In eine flache Schale von 10·5 cm Durchmesser wurden 80 cbcm einer Lösung von Ferrocyankalium (0·05 g-Mol.) gebracht, die Lösung mit einem Stück Pergamentpapier überdeckt und auf dieses immer 100 cbcm einer Lösung von Säure mit dem Zusatz des entsprechenden Kupfersalzes gebracht. Nach einer kurzen Zeit wurde die überdiffundierte Säure in der ganzen Portion der Ferrocyankaliumlösung mit normaler Natronlauge titriert. In folgender Tabelle sind für jeden Versuch die Anzahl von verbrauchten cbcm Natronlauge neben der seit Beginn des Versuchs verflossenen Zeit in Minuten notiert.

0·5 g HCl + 0·05 g $CuCl_2$

Zeit	cbcm norm. Natronlauge
8	2·6
11	4·2
16	8·7
30	9·4
70	16·0
70	15·9
80	18·0
120	21·8

0·5 g HNO_3 + 0·05 g $Cu(NO_3)_2$

Zeit	cbcm norm. Natronlauge
10	3·6
14	5·6
18	7·7
33	11·7
45	14·8
62	18·0
102	21·9

0·25 g H_2SO_4 + 0·05 g $CuSO_4$

Zeit	cbcm norm. Natronlauge
10	2·6
22	3·4
60	8·2
84	9·7
120	12·2
318	17·5

0·5 g CH_3COOH + 0·05 g $Cu(CHCOO_2)$

Zeit	cbcm norm. Natronlauge
12	1·0
20	1·6
62	3·9
120	6·2
180	7·9
376	12·5

Nach Eintritt des Gleichgewichts, nachdem auf beiden Seiten der Membran die Konzentration der Säure dieselbe geworden ist, müssten 22 cbcm normaler Natronlauge zur Sättigung in den 80 cbcm Ferrocyankaliumlösung verbraucht werden. Am schnellsten wird dieser Gleichgewichtszustand bei Salpetersäure und Salzsäure erreicht. Nach 15 Minuten sind in Gramm-Molekülen durch die Ferrocyankupfermembran hindurch diffundiert:

Salzsäure	0·0070 g
Salpetersäure	0·0060 g
Schwefelsäure	0·0034 g
Essigsäure	0·0011 g

Unter denselben Bedigungen, mit der Abweichung, dass die Schale Ferrocyankaliumlösung von 0·025 g-Mol. und die Lösung auf dem Pergamentpapier 0·25 g-Mol. der folgenden Säuren plus 0·025 g-Mol. des Kupfersalzes der entsprechenden Säure enthält, sind in 75 Minuten in Gramm-Molekülen durch die Ferrocyankupfermembran hindurch diffundiert:

Salzsäure	0·0090 g
Trichloressigsäure	0·0066 g
Monochloressigsäure	0·0033 g
Essigsäure	0·0026 g

Bei verschiedenen Säuren ordnen sich die durch die Ferrocyankupfermembran hindurch diffundierten Mengen in der Reihenfolge der Gehalte jener Lösungen an dissociierten Molekülen. Ob die diffundierten Mengen wirklich proportional der Anzahl von Ionen in den Lösungen sind, lässt sich nicht entscheiden, da man die Konzentration der Säurelösung an der Ferrocyankupfermembran nicht kennt. Die Säurelösung wird ja beständig durch den osmotischen Strom verdünnt. Die Frage, ob die nicht dissociierten Anteile die Membran durchdringen, kann also auf Grund jener Versuche weder bejaht, noch verneint werden. Man darf nur behaupten, dass hauptsächlich die Ionen die Membran durchdringen.

3. Diffusion von Salzen durch Niederschlagsmembranen. Traube[1]) hat von der Ferrocyankupfermembran angegeben, dass sie für Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium permeabel, für Baryumchlorid und Nitrat, Calciumchlorid, Kalium und Ammoniumsulfat impermeabel ist. Ich habe früher die Angabe für Kaliumsulfat bestätigt, habe mich aber jetzt überzeugt, dass alle die von Traube angegebenen Salze, mit Ausnahme von Calciumchlorid, die Membran zu durchdringen vermögen. Von der Membran aus gerbsaurem Leim giebt

[1]) M. Traube, loc. cit. 133—141.

Traube an, dass sie von Chlorammonium, Ammoniumsulfat, Baryumnitrat und Schwefelsäure durchdrungen wird; impermeabel soll dieselbe für Ferrocyankalium sein. Die letzte Angabe ist nicht richtig; denn eine Membran aus gerbsaurem Leim vermehrt nicht den elektrischen Widerstand einer Ferrocyankaliumlösung, die vor ihr in zwei untereinander nicht zusammenhängende Teile getrennt wird, und ausserdem kann man leicht nach dem unten beschriebenen Verfahren zeigen, dass Ferrocyankalium wie auch Kupfersulfat in recht bedeutenden Mengen durch die Membran treten.

Schichtet man in einem schief gehaltenen Probierglase über eine Lösung von Ferrocyankalium eine Lösung von Kupfersulfat und Kaliumsulfat, so kann man nach 10 Minuten in der Ferrocyankaliumlösung eine geringe Menge von Kaliumsulfat nachweisen. Da aber gewöhnlich während dieser Zeit eine stärkere Fällung von Ferrocyankupfer eintritt, und da auch ohne Zusatz von Kaliumsulfat zur Kupfersulfatlösung nach der Bildung einer starken Fällung Kaliumsulfat in der Ferrocyankaliumlösung nachweisbar ist, so bleibt man im Zweifel, ob das Kaliumsulfat durch die Membran hindurch diffundiert, oder bei der Bildung der Fällung in die Ferrocyankaliumlösung gelangt ist. Man kann Versuche über die Permeabilität der Ferrocyankupfermembran Salzen gegenüber mit viel grösserer Sicherheit anstellen, wenn man die Ferrocyankupferhaut, wie es Pfeffer[1]) gethan, in Pergamentpapier einlagert. Dadurch verzögert man das Eintreten der störenden Fällung sehr bedeutend. Nach einer Stunde ist auf dem Pergamentpapier nur eine braune Färbung entstanden, und auch nach drei und vier Stunden ist die Fällung von Ferrocyankupfer so gering, dass es nicht gelingt, in der Ferrocyankaliumlösung Kaliumsulfat nachzuweisen. All die untersuchten Salze gehen sehr leicht durch das Pergamentpapier hindurch, so dass diese die Resultate wenigstens in qualitativer Richtung hin nicht beeinflussen kann. Zur Ausführung der folgenden Prüfungen wurde auf ein kleines Uhrglas eine Lösung von Ferrocyankalium (0·1 g-Mol.) gebracht, nach dem Bedecken dieser mit Pergamentpapier wurde aufs Papier eine Lösung, die 0·1 g-Mol. des zu prüfenden Salzes und 0·1 g-Mol. des entsprechenden Kupfersalzes enthielt, gegossen. Entweder wurde auf das diesen beiden Salzen gemeinsame Ion, oder auf das dritte vorhandene Ion in der Ferrocyankaliumlösung geprüft. Die Konzentrationen der Lösungen sind so gewählt, dass der osmotische Strom Konvektionsströme veranlasst, die für Verteilung des durchgetretenen Stoffes in der Ferro-

[1]) W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen 1877, S. 12.

cyankaliumlösung sorgten. Wenn nicht eine andere Zeit angegeben ist, so blieben die Lösungen eine Stunde lang in Berührung.

Von den Sulfaten diffundieren durch die Ferrocyankupfermembran in geringer Menge Ammoniumsulfat, in bedeutend geringerer Menge Kaliumsulfat und Natriumsulfat und in Spuren Lithiumsulfat. Für Magnesiumsulfat ist die Membran ganz impermeabel, auch nach fünf Stunden war in der Ferrocyankaliumlösung keine Schwefelsäure nachzuweisen.

Über das Verhalten der Chloride, Bromide, Nitrate und Dithionate der alkalischen Erdmetalle giebt folgende Zusammenstellung einen Überblick. Es wurde nach einer und drei Stunden in der Ferrocyankaliumlösung auf das Vorhandensein des Salzes der alkalischen Erde mit kohlensaurem Natron geprüft.

	Cl_2	Br_2	$(NO_3)_2$	S_2O_6
Ba	perm.	perm.	perm.	imp.
S_2	perm.	perm.	imp.	perm.
Ca	imp.	imp.	imp.	imp.
Mg	imp.	imp.	imp.	—

Chlorbaryum war am meisten durchgetreten, von allen anderen Salzen nur Spuren. Von den Kalk- und Magnesiumsalzen diffundiert kein einziges durch die Membran.

Die Chloride, Bromide und Nitrate von Kalium, Ammonium, Natrium und Lithium gehen alle in reichlicher Menge, viel mehr als die entsprechenden Sulfate, durch die Membran. Die folgenden Salze wurden zur Ferrocyankaliumlösung gesetzt, und nach einer und drei Stunden wurde die Kupfersulfatlösung abgedampft und erhitzt; trat eine Verfärbung des hellblauen Kupfersulfats ein, so war damit der Durchtritt der Salze bewiesen. Von den Kalisalzen der Karbonsäuren geht am meisten ameisensaures, dann essigsaures, schliesslich propionsaures und malonsaures Kalium durch. Isobuttersaures und isovaleriansaures, bernsteinsaures, weinsaures und citronensaures Kalium diffundieren nicht durch die Membran.

Die Ferrocyanzinkmembran verhält sich, soweit dieselbe auf das Verhalten von Salzen geprüft wurde, ganz ähnlich der Ferrocyankupfermembran. So gelten die über das Verhalten der Sulfate gemachten Angaben im selben Wortlaut auch für die Ferrocyanzinkmembran.

Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure und Isobuttersäure durchdringen die Ferrocyankupfermembran, für die Kalisalze dieser Säure ist aber dieselbe Membran impermeabel. Die Chloride und Nitrate der Alkalien gehen in grossen Mengen durch die Membran, ebenso tritt viel

Schwefelsäure durch dieselbe. Also finden weder die Ionen Kalium, Natrium, Ammonium, Lithium und andererseits das Ion SO_4 an der Membran einen bedeutenden Widerstand, und doch gehen die Sulfate von Kalium, Natrium und Lithium nur in sehr geringer Menge durch die Membran. Kaliumdithionat durchwandert die Membran, nicht aber Strontiumdithionat, das ja auch diffundieren müsste, da ja Strontiumchlorid, -bromid und -nitrat die Membran durchdringen.

Diese Befunde sprechen nicht für die Folgerung Ostwalds aus der Porentheorie Traubes: alle Salze, in denen ein Ion enthalten ist, welches durch die Membran nicht diffundiert, können ebenfalls die Membran nicht passieren.

4. Um die Semipermeabilität von Niederschlagsmembranen zu erklären, hat Traube die Porentheorie aufgestellt. Es giebt aber noch eine Reihe von anderen semipermeabeln Substanzen, auf die man die Porentheorie nicht anzuwenden braucht, um ihre Semipermeabilität zu erklären. Nach Deville und Troost[1]) und Th. Graham[2]) durchdringt Wasserstoff, besonders leicht bei höherer Temperatur, Eisen, Platin und Palladium; von diesen Metallen wies Graham nach, dass sich in ihnen Wasserstoff auflöst. L'Hermite[3]) zeigte Osmose in einem System von Äther, Wasser und Chloroform. Schichtete er diese Flüssigkeit in einem Rohr übereinander, so nahm das Chloroform an Volumen zu, indem der Äther, der sich in Wasser löst, durch dieses zum Chloroform diffundiert. Für Stoffe, die sich in Membranen aus jenen Materialien lösen, sind diese Membranen permeabel, für solche, die in jenen Membranen sich nicht lösen, sind sie impermeabel. Nernst[4]) hat in dieser Weise die Semipermeabilität z. B. fürs Protoplasma erklärt. In ganz derselben Weise kann man auch die Semipermeabilität der Niederschlagsmembranen verstehen.

Alle Niederschlagsmembranen sind hydratische Stoffe. Für diese Hydrate ist es, wie z. B. für Kieselsäurehydrat, wahrscheinlich, dass die Kurven ihrer Dampfspannungen nach dem Wassergehalt des Hydrats hin durch eine stetig gekrümmte Linie, ohne Sprünge wie bei gewissen Salzhydraten, dargestellt wird. Man darf ferner annehmen, dass durch das Imbibationswasser, das kolloide Stoffe, zu denen die Niederschlagsmembranen gehören, aufnehmen, die Dampfspannung einer solchen hydratischen Niederschlagsmembran gleich der des reinen Wassers

[1]) M. Deville und Troost, Compt. rend. **56**, 977. 1863.
[2]) Th. Graham, Phil. Mg. (4) **32**, 401. 1866.
[3]) L'Hermite Ann. Chem. phys. (3) **43**, 420. 1854.
[4]) W. Nernst, diese Zeitschr. **6**, 40. 1890.

werden kann. Der osmotische Strom in einem System, aufgebaut aus einer Lösung einer Niederschlagsmembran und einer zweiten Lösung, käme dann durch einen Destillationsprozess zustande. Der Wassergehalt der Membran müsste natürlich von den Dampfspannungen der sie umgebenden Lösungen abhängen. Hat die Lösung *A* grösseren osmotischen Druck als die Lösung *B*, so würde zuerst Wasser von *B* in die Membran, durch diese in die Lösung *A* destillieren oder diffundieren, bis im Falle des osmotischen Gleichgewichts beide Lösungen und die sie trennende Membran gleiche Dampfspannungen besitzen. Ein solches Gleichgewicht kann nur dann eintreten, wenn die Membran semipermeabel ist. Anderenfalls müssen Diffusion und Osmose so lange vor sich gehen, bis die Zusammensetzung der beiden Lösungen vollständig gleich geworden sind, oder die osmotischen Drucke in ihnen sich ausgeglichen haben. Gewisse Membranen, wie die Ferrocyankupfer-, die Gerbsäure-Leim-Membran und die Membran aus Ferrocyanzink gleich nach ihrer Entstehung sind in allen Eigenschaften durchaus dünnen Flüssigkeitsschichten vergleichbar (Dehnbarkeit, elektrisches Leitvermögen, Durchsichtigkeit[1]). Ein System aus Ferrocyankaliumlösung, der durchsichtigen Ferrocyankupfermembran und Kupfersulfatlösung besteht also aus drei Flüssigkeiten, die sich in osmotischem Gleichgewicht befinden, falls die Dampfspannungen der drei Flüssigkeitsschichten untereinander gleich sind.

Ob ein Stoff, ausser Wasser, die Membran passieren kann, hängt nur von der Löslichkeit jenes in der Membran (der dritten Flüssigkeitsschicht) ab. Wir haben früher gesehen, dass die Thatsachen den Folgerungen aus der Porentheorie nicht genügen. Regeln für die Permeabilität kann man aus den oben entwickelten Anschauungen nicht ableiten. Besitzen wir doch überhaupt keine Regeln, die uns in Stand setzen, etwas über die Löslichkeit zweier Stoffe ineinander vorauszusagen.

---

[1]) Tammann, Diese Zeitschr. **9**, 100. 1892.

Dorpat, 10. Mai 1891.

Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen. II.[1]

Von

Robert Behrend.

In der ersten Abhandlung über die Löslichkeit von Doppelverbindungen[2]) habe ich experimentell nachzuweisen versucht, dass sich die Beeinflussung der Löslichkeit einer in Lösung dissociierten Doppelverbindung durch die Gegenwart eines Überschusses eines ihrer Bestandteile auf Grund der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes unter Zuhilfenahme der van't Hoffschen Hypothese über den Zustand der Körper in Lösungen in qualitativer und quantitativer Hinsicht erklären lässt.

Die Theorie derartiger Vorgänge ist bereits von W. Nernst (Diese Zeitschr. **4**, 372) entwickelt und für den Fall der elektrolytischen Dissociation von ihm, sowie später von Noyes (Diese Zeitschr. **6**, 241) experimentell bestätigt worden. Scheinbare Ausnahmen haben ihre Erklärung durch die Arbeiten von Le Blanc und Noyes (Diese Zeitschr. **6**, 385) gefunden.

Die Thatsache, dass die von Nernst und Noyes studierten elektrolytisch dissociierten, sowie die von mir untersuchten hydrolytisch oder vielmehr alkoholytisch dissociierten Verbindungen ganz denselben Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes gehorchen, könnte einerseits als eine weitere Stütze der ja durchaus noch nicht allgemein anerkannten Hypothese der elektrolytischen Dissociation herangezogen werden; andererseits zeigt sie wiederum, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen chemischen und den sogenannten molekularen Verbindungen nicht besteht, dass derselbe vielmehr nur in der Festigkeit der Bindung zum Ausdruck kommt.

Zur weiteren Bestätigung der früher erhaltenen Resultate habe ich den Einfluss der Anwesenheit eines Überschusses von Pikrinsäure oder Phenantren auf die Löslichkeit des Phenantrenpikrates in Alkohol untersucht.

---

[1]) Aus den Berichten der Sächs. Gesellsch. der Wissensch. 1892, S. 1.

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 405. 1892.

Reines Phenantrenpikrat lässt sich nur mit grossen Verlusten aus dem Phenantren des Handels erhalten, da sowohl das rohe, wie das als „purissimum“ bezogene Präparat sehr bedeutende Mengen anderer Kohlenwasserstoffe enthalten, welche ebenfalls schwerlösliche Pikrate liefern. Am besten löst man das Phenantren mit etwa 70% der berechneten Menge Pikrinsäure in wenig heissem Benzol auf. Beim Erkalten scheiden sich anscheinend benzolhaltige derbe Krystalle ab, die so lange aus Alkohol umkrystallisiert werden müssen, bis sie in rein gelben Nadeln ausfallen, die keinen Stich ins Rote mehr zeigen und den konstant bleibenden Schmelzpunkt 143—144° (unkorr.) aufweisen.

Die verwendete Pikrinsäure wurde aus chemisch reinem Phenol in bekannter Weise dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 120—121° (unkorr.).

Das Phenantren wurde aus reinem Pikrat durch Zerlegen mit Natronlauge gewonnen; es schmolz bei 98·5—99·5°.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass die zu untersuchenden Substanzen in warmem absolutem Alkohol gelöst wurden, worauf die Lösungen in gut verschlossenen Kölbchen acht Tage oder länger in einem Raume von möglichst konstanter Temperatur, durch gute Verpackung gegen etwaige zeitweise Temperaturschwankungen geschützt, aufbewahrt wurden.

Von den Lösungen wurden alsdann je etwa 15 ccm entnommen, in tarierte Kölbchen gebracht, gewogen, und der Alkohol im Luftstrome bei etwa 60° verdunstet. Im Rückstande wurde die Pikrinsäure durch Titration, das Phenantren aus der Differenz bestimmt.

Beim Abdunsten des Alkohols geht stets etwas Phenantren mit über; der destillierte Alkohol opalisiert deutlich auf Zusatz von Wasser. Der Verlust ist indessen nicht bestimmbar, wie folgende Versuche zeigen.

0·4307 g Phenantren wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und der Alkohol in der beschriebenen Weise entfernt. Der Rückstand wog 0·4307 g.

0·0857 g Phenantren, in 12 ccm Alkohol gelöst, hinterliessen nach Verdunsten des Alkohols 0·0860 g.

Zur Bestimmung der Pikrinsäure wurden die Verdunstungsrückstände in je 20—25 ccm Alkohol gelöst und unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit etwa $^1/_{10}$-normaler Kalknatronlauge titriert. Um genaue Resultate zu erhalten, ist es durchaus nötig in der Kälte zu titrieren und nur bis zur eben eintretenden Rotfärbung Alkali zuzusetzen, dessen Überschuss dann durch ein bis zwei Tropfen Salzsäure zurücktitriert wird.

Setzt man einen grösseren Überschuss von Alkali hinzu, so verbraucht man schon in der Kälte, namentlich aber beim Erwärmen, zu viel Alkali und findet demgemäss zu viel Pikrinsäure, und zwar um so mehr, je mehr Phenantren die Lösung enthält. Die hierbei eintretenden chemischen Vorgänge denke ich noch eingehender zu untersuchen.

Versuchsreihe A.

In je 100 ccm absolutem Alkohol wurden gelöst:

I. 11 g Pikrinsäure
II. 4 g Phenantren
III. 4 g Phenantrenpikrat
IV. 4 g Phenantrenpikrat und 11 g Pikrinsäure
V. 4 g Phenantrenpikrat und 4 g Phenantren.

Nach 7 Tagen, während welcher Zeit die Temperatur des Aufbewahrungsortes sich bis auf wenige Zehntelgrade konstant bei 14·8° erhalten hatte, wurden Proben der Lösungen untersucht.

Reihe A*α*.

Nr. I.	Lösung	11·291 g	
	Rückstand	0·6685 g	
	100 Teile der Lösung enthalten	5·921	Teile Pikrinsäure.
Nr. II.	Lösung	10·725	
	Rückstand	0·3223	
	100 Teile enthalten	3·005	Teile Phenantren.
Nr. III.	Lösung	10·120	
	Rückstand	0·1832	
	100 Teile enthalten	1·81	Teile Pikrat
	100 „ „	1·02	„ Pikrinsäure
	100 „ „	0·79	„ Phenantren.
Nr. IV.	Lösung	9·368	
	Rückstand	0·5850	
	Pikrinsäure	0·5684	
	Phenantren	0·0166	
	100 Teile enthalten	6·245	Teile
	100 „ „	6·068	Pikrinsäure
	100 „ „	0·177	Phenantren.
Nr. V.	Lösung	10·68	
	Rückstand	0·3750	
	Pikrinsäure	0·0488	
	Phenantren	0·3262	
	100 Teile enthalten	3·511	Teile
	100 „ „	0·46	Pikrinsäure
	100 „ „	3·05	Phenantren

Nach 16 Tagen wurden wieder Proben derselben Lösungen analysiert. Temperatur war auf 14·3° gefallen.

Reihe Aβ.

Nr.					
Nr. I.		Lösung	11·28		
		Rückstand	0·6650		
	100	Teile enthalten	5·90	Teile	Pikrinsäure.
Nr. II.		Lösung	11·14		
		Rückstand	0·3291		
	100	Teile enthalten	2·954	Teile	Phenantren.
Nr. III.		Lösung	10·04		
		Rückstand	0·1791		
	100	Teile enthalten	1·784	Teile	Pikrat
	100	„ „	1·004	„	Pikrinsäure
	100	„ „	0·780	„	Phenantren.
Nr. IVa.		Lösung	9·57		
		Rückstand	0·5860		
		Pikrinsäure	0·5676		
		Phenantren	0·0184		
	100	Teile enthalten	6·123	Teile	
	100	„ „	5·931	„	Pikrinsäure
	100	„ „	0·192	„	Phenantren.
Nr. IVb.		Lösung	9·62		
		Rückstand	0·5898		
		Pikrinsäure	0·5728		
		Phenantren	0·0170		
	100	Teile enthalten	6·131	Teile	
	100	„ „	5·954	„	Pikrinsäure
	100	„ „	0·177	„	Phenantren.
Nr. IVa und b Mittel					
	100	Teile enthalten	6·13	Teile	
	100	„ „	5·95	„	Pikrinsäure
	100	„ „	0·18	„	Phenantren.
Nr. Va.		Lösung	9·25		
		Rückstand	0·3160		
		Pikrinsäure	0·0372		
		Phenantren	0·2788		
	100	Teile enthalten	3·42	Teile	
	100	„ „	0·40	„	Pikrinsäure
	100	„ „	3·02	„	Phenantren.
Nr. Vb.		Lösung	8·49		
		Rückstand	0·2893		
		Pikrinsäure	0·0353		
		Phenantren	0·2540		
	100	Teile enthalten	3·41	Teile	
	100	„ „	0·42	„	Pikrinsäure
	100	„ „	2·99	„	Phenantren.

Nr. Va und b Mittel

100 Teile enthalten	3·42	Teile	
100 „ „	0·41	„	Pikrinsäure
100 „ „	3·00	„	Phenantren.

Die Versuche der Reihe A können insofern auf grösste Genauigkeit keinen Anspruch machen, als bei denselben die Titration der Pikrinsäure nicht unter Einhaltung der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln ausgeführt ist, deren Notwendigkeit erst später festgestellt wurde. Die Bestimmung der Gesamtlöslichkeit wird dadurch natürlich nicht beeinflusst, wohl aber kann die Löslichkeit des Phenantrens und der Pikrinsäure um einige Einheiten in der zweiten Dezimale fehlerhaft sein. Ich führe die Versuche nur deshalb mit an, weil sie zeigen, dass nach 7 Tagen keine wesentlichen Änderungen in dem Zustande der Lösungen mehr stattfinden.

Da es sich hier darum handelt, die in gleichem Volumen befindlichen wirksamen Mengen der betreffenden Substanzen zu finden, so hätten eigentlich die in 100 Volumteilen gelösten Mengen bestimmt werden müssen, während die angegebenen Zahlen sich auf 100 Gewichtsteile Lösung beziehen. Ich habe diese Umrechnung unterlassen, weil sie keinen nennenswerten Einfluss auf das Resultat der Versuche ausübt. Für etwa wünschenswerte Umrechnungen habe ich das spezifische Gewicht der Lösungen A^{I} bis A^{V} bestimmt.

Lösung	I.	0·8255	bei 14° gegen Wasser von 14°.
„	II.	0·8054	
„	III.	0·8024	
„	IV.	0·8265	
„	V.	0·8074	
Alkohol		0·7994	

Bei den Versuchen der Reihen B und C sind alle Vorsichtsmassregeln eingehalten. Die stets ausgeführten Kontrollversuche zeigen meist nur Abweichungen von einigen Einheiten in der dritten Dezimale; nur ausnahmsweise gehen die Abweichungen über eine Einheit in der zweiten Dezimale hinaus. Die Mittelwerte dürften zum weitaus grössten Teile auf wenige Einheiten der dritten Dezimale, in welcher die direkt gewogenen oder titrierten Zehntelmilligramme zum Ausdruck kommen, genau sein.

Reihe B.

Gelöst wurden in je 62 ccm Alkohol:

I. 1·4 g Pikrat
II. 1·4 g „ und 0·1 g Pikrinsäure
III. 1·4 g „ „ 0·2 g „

IV. 1·4 g Pikrat und 1·0 g Pikrinsäure
V. 1·4 g „ „ 4·0 g „
VI. 1·4 g „ „ 2·2 g Phenantren.

Die Temperatur betrug bei Beginn des Versuches 15·5°, schwankte vom 5. bis zum 11. Tage zwischen 16·5 und 17·5° (in zwei Nächten war sie für kurze Zeit auf 15·5° gefallen) und war dann vom 11. bis zum 14. Tage konstant 17·5°.

Die Proben für die Analyse wurden am 14. Tage entnommen.

Nr. Ia.	Lösung	10·258	
	Rückstand	0·1915	
Nr. Ib.	Lösung	10·5375	
	Rückstand	0·1971	
	100 Teile enthalten:		
	Summe	Pikrinsäure	Phenantren
a.	1·866	1·050	0·816
b.	1·870	1·052	0·818
Mittel	1·868	1·051	0·817
Nr. IIa.	Lösung	10·102	
	Rückstand	0·1930	
	Pikrinsäure	0·1172	
	Phenantren	0·0758	
Nr. IIb.	Lösung	10·517	
	Rückstand	0·2008	
	Pikrinsäure	0·1217	
	Phenantren	0·0791	
	100 Teile enthalten:		
	Summe	Pikrinsäure	Phenantren
a.	1·911	1·161	0·750
b.	1·909	1·157	0·752
Mittel	1·910	1·159	0·751
Nr. IIIa.	Lösung	10·636	
	Rückstand	0·2088	
	Pikrinsäure	0·1358	
	Phenantren	0·0730	
Nr. IIIb.	Lösung	9·929	
	Rückstand	0·1958	
	Prikrinsäure	0·1286	
	Phenantren	0·0672	
	100 Teile enthalten:		
	Summe	Pikrinsäure	Phenantren
a.	1·962	1·276	0·686
b.	1·972	1·295	0·677
Mittel	1·967	1·285	0·682

Nr. IVa.	Lösung	9·56
	Rückstand	0·2692
	Pikrinsäure	0·2325
	Phenantren	0·0367
Nr. IVb.	Lösung	9·45
	Rückstand	0·2666
	Pikrinsäure	0·2328
	Phenantren	0·0338

100 Teile enthalten:

	Summe	Pikrinsäure	Phenantren
a.	2·816	2·432	0·384
b.	2·821	2·463	0·358
Mittel	2·819	2·448	0·371

Nr. V.		a.	b.
	Lösung	9·708	10·216
	Rückstand	0·6155	0·6488
	Pikrinsäure	0·5981	0·6273
	Phenantren	0·0174	0·0215

100 Teile enthalten:

	Summe	Pikrinsäure	Phenantren
a.	6·339	6·160	0·179
b.	6·351	6·141	0·210
Mittel	6·345	6·150	0·195

Nr. VI.		a.	b.
	Lösung	10·96	10·50
	Rückstand	0·4050	0·3920
	Pikrinsäure	0·0461	0·0450
	Phenantren	0·3589	0·3470

100 Teile enthalten:

	Summe	Pikrinsäure	Phenantren
a.	3·695	0·421	3·274
b.	3·702	0·425	3·277
Mittel	3·699	0·423	3·276

Reihe C.

Gelöst in je 62 ccm Alkohol.

I. 4 g Pikrinsäure
II. 2·1 g Phenantren
III. 1·4 g Pikrat
IV. 1·4 g „ und 0·5 g Phenantren
V. 1·4 g „ „ 0·9 g „
VI. 0.8 g „ „ 2·1 g „
VII. 0·8 g „ „ 4 g „

Temperatur während der Versuchsdauer konstant 12·3°. Am achten Tage Proben für die Analyse entnommen.

Nr. I.

	a.	b.
Lösung	11·56	11·61
Rückstand	0·6400	0·6412

100 Teile enthalten:

	Pikrinsäure
a.	5·537
b.	5·525
Mittel	5·531

Nr. II.

	a.	b.
Lösung	11·23	11·26
Rückstand	0·3020	0·3033

100 Teile enthalten:

	Phenantren
a.	2·689
b.	2·694
Mittel	2·692

Nr. III.

	a.	b.
Lösung	10·46	10·93
Rückstand	0·1695	0·1772

100 Teile enthalten:

	Summe	Pikrinsäure	Phenantren
a.	1·621	0·912	0·709
b.	1·621	0·912	0·709
Mittel	1·621	0·912	0·709

Nr. IV.

	a.	b.
Lösung	11·57	11·62
Rückstand	0·2249	0·2266
Pikrinsäure	0·0617	0·0622
Phenantren	0·1632	0·1644

100 Teile enthalten:

	Summe	Pikrinsäure	Phenantren
a.	1·944	0·533	1·411
b.	1·950	0·536	1·414
Mittel	1·947	0·534	1·413

Nr. V.

	a.	b.
Lösung	11·285	11·419
Rückstand	0·2874	0·2913
Pikrinsäure	0·0464	0·0464
Phenantren	0·2410	0·2449

100 Teile enthalten:

	Summe	Pikrinsäure	Phenantren
a.	2·548	0·411	2·137
b.	2·551	0·406	2·145
Mittel	2·550	0·409	2·141

Nr. VI.

	a.	b.
Lösung	11·44	11·24
Rückstand	0·3570	0·3513
Pikrinsäure	0·0403	0·0400
Phenantren	0·3167	0·3113

100 Teile enthalten:

	Summe	Pikrinsäure	Phenantren
a.	3·121	0·352	2·769
b.	3·126	0·356	2·770
Mittel	3·124	0·354	2·770

Nr. VII.

	a.	b.
Lösung	11·09	10·62
Rückstand	0·6397	0·6117
Pikrinsäure	0·6237	0·5975
Phenantren	0·0160	0·0142

100 Teile enthalten:

	Summe	Pikrinsäure	Phenantren
a.	5·771	5·626	0·145
b.	5·759	5·625	0·134
Mittel	5·765	5·626	0·139

Unter der Voraussetzung, dass das Phenantrenpikrat in alkoholischer Lösung vollständig dissociiert ist, müsste nach der Dissociationsgleichung

$$\frac{c}{c_1} = \frac{u_1 u_2}{u} = \text{konst.},$$

in welcher u die Menge des nicht dissociierten Pikrates, wenn dasselbe nur in festem Zustande vorhanden ist, ebenfalls konstant wird, das Produkt der direkt gefundenen Mengen Pikrinsäure (u_1) und Phenantren (u_2) für dieselbe Temperatur konstant sein. Das ist aber nicht der Fall und zwar deshalb nicht, weil das Pikrat nur teilweise dissociiert ist, wie auch die weiter unten mitzuteilende Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Siedemethode zeigt.

Zwar ist die Menge des nicht dissociierten Pikrates konstant, weil die Lösungen so hergestellt sind, dass sie stets mit Pikrat gesättigt sind, aber die in ihnen vorhandenen Mengen Pikrinsäure und Phenantren stellen nicht die wirksamen Mengen u_1 und u_2 dar, sondern die Summen von u_1 und u_2 und den in Form des Pikrates vorhandenen Mengen dieser Körper. Diese letzteren Mengen kann man aber auf Grund einer bereits früher[1]) mitgeteilten Überlegung bestimmen.

[1]) Diese Zeitschrift **9**, 414.

Löst man in einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure Phenantrenpikrat auf, so kann dieselbe weitere Mengen Pikrinsäure nur in Gestalt des nichtdissociierten Pikrates aufnehmen. Diese Menge findet man also, wenn man die in der gesättigten Pikrinsäurelösung befindliche Menge Pikrinsäure (Versuch C^{I}) von derjenigen abzieht, welche in einer mit Pikrinsäure und Pikrat gesättigten vorhanden ist (Versuch C^{VII}). Ganz analog findet man die entsprechende Menge Phenantren. Ist die Überlegung richtig, so müssen die gefundenen Mengen Pikrinsäure und Phenantren im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte stehen.

Es enthalten nun die Lösungen:

C^{VII}	5·626 Teile Pikrinsäure		C^{VI}	2·770 Teile Phenantren	
C^{I}	5·531 „ „		C^{II}	2.692 „ „	
Differenz	0·095 „ „			0·078 „ „	

Es sind also in 100 Teilen alkoholischer Lösung bei 12·3° 0·173 Teile nichtdissociiertes Pikrat enthalten, denen nach Verhältnis der Molekulargewichte 0·097 Teile Pikrinsäure und 0·076 Teile Phenantren entsprechen, während 0·095 und 0·078 Teile gefunden wurden.

Da nach Versuch C^{III} in 100 Teilen Lösung bei 12° 1·621 Teile Pikrat enthalten sind, so folgt daraus, dass bei dieser Temperatur das Pikrat in gesättigter alkoholischer Lösung zu fast 90 % dissociiert ist. Von diesen 1·621 Teilen bestehen 0·912 aus Pikrinsäure und 0·709 aus Phenantren. Zieht man davon die als nicht dissociiertes Pikrat vorhandenen Mengen ab, so erhält man für u_1 und u_2 0·815 und 0·633. Setzt man weiter die nunmehr bekannten Grössen für u, u_1 und u_2 in die Dissociationsgleichung ein, so erhält man das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $\frac{c}{c_1}$ bei 12°

$$\frac{c}{c_1} = \frac{0·815 \times 0·633}{0·173} = 2·983.$$

In der folgenden Tabelle sind die sämtlichen Versuchsresultate zusammengestellt. Spalte 2 enthält die Temperaturen der Versuchsreihen, 3 die Gesamtmenge der in 100 Teilen der Lösungen enthaltenen Substanz, 4 die Menge der Pikrinsäure, 5 die des Phenantrens, 6 die des nicht dissociierten Pikrates, 7 und 8 die Mengen von u_1 und u_2, d. h. die Gesamtmengen der Pikrinsäure und des Phenantrens vermindert um die als nichtdissociiertes Pikrat vorhandenen Mengen dieser Körper. Die letzteren Mengen sind natürlich, da die Lösungen stets mit Pikrat gesättigt sind, für dieselbe Temperatur konstant. Spalte 9 enthält das Produkt $u_1 . u_2$.

Für die Versuchsreihe B, die bei 17·5° angestellt ist, konnte die Menge von u nicht direkt bestimmt werden, da keine Löslichkeitsbestimmungen von Pikrinsäure und Phenantren vorlagen, indessen lässt sich u berechnen unter der Voraussetzung, dass sich das Verhältnis von $c:c_1$ zwischen 12·3° und 17·5° nicht wesentlich ändert. Da u überhaupt klein ist, dürfte das so gewonnene Resultat hinreichend genau sein. Wir haben unter dieser Voraussetzung

$$\frac{c}{c_1} = \frac{u_1 u_2}{u} = 2{\cdot}983. \tag{1}$$

Nach Versuch BI enthalten bei 17·5° 100 Teile Lösung 1·868 Pikrat, wovon $(1{\cdot}868 - u)$ Teile dissociiert sind. Die entsprechende Menge Pikrinsäure u_1 ist demnach $(1{\cdot}868 - u)\frac{229}{407}$ und die des Phenantrens u_2 $(1{\cdot}868 - u)\frac{178}{407}$.

Diese Werte in Gleichung (1) eingesetzt, geben

$$\left(\frac{1{\cdot}868 - u}{407}\right)^2 \frac{229 \,.\, 178}{u} = 2{\cdot}983,$$

woraus $u = 0{\cdot}220$ entsprechend 0·124 Pikrinsäure und 0·096 Phenantren.

Für die Reihe A, welche, wie erwähnt, keine ganz genauen Resultate aufweist, ist für u ein mittlerer Wert 0·19 angenommen, entsprechend 0·11 Pikrinsäure und 0·08 Phenantren.

Aus der umstehenden Tabelle ersieht man, dass das Produkt $u_1 \,.\, u_2$ ziemlich konstant ist beim Vorhandensein eines Überschusses von Pikrinsäure (B^{I} bis B^{V}). Während die Menge der Pikrinsäure auf das sechsfache wächst, findet zuerst ein leichtes Steigen des Produktes von 0·668 bis 0·681, dann ein Abfall bis 0·597 statt[1]). Dagegen ruft die Vermehrung des Phenantrens auf etwa das vierfache (C^{III} bis C^{VI}) ein Steigen des Produktes von 0·516 auf 0·693 hervor. Da dieses Ansteigen entschieden ausserhalb der Fehlergrenzen liegt und ausserdem ganz regelmässig erfolgt, so liegt der Gedanke nahe, dass das Phenantren selbst in der Lösung nicht vollständig in Einzelmoleküle aufgelöst. sondern zum Teil in Gestalt grösserer Molekularkomplexe vorhanden ist. Als wirksame Menge des Phenantrens kann aber nur der in Einzelmoleküle zerlegte Anteil betrachtet werden. Diesen Anteil kann man aber unter gewissen Voraussetzungen berechnen; wenn man nämlich annimmt, dass das Produkt der wirksamen Mengen des Phenantrens

[1]) Zum grössten Teil erklärt sich dieser Abfall aus der Vernachlässigung der verschiedenen spezifischen Gewichte der Lösungen.

und der Pikrinsäure thatsächlich konstant ist und dass bei einer Verdünnung, wie sie in der gesättigten Lösung des reinen Pikrates besteht, das Phenantren vollständig in Einzelmoleküle zerfallen ist. In diesem Falle stellt das bei Versuch C^{III} erhaltene Produkt 0·516 die gesuchte Konstante für die Temperatur von 12·3° dar. Ganz genau trifft natürlich die letztere Voraussetzung nicht zu, da sich auch in der Lösung des reinen Pikrates jedenfalls noch grössere Molekularaggregate des Phenantrens vorfinden. Dass deren Menge aber sehr gering ist, geht schon aus der sehr annähernden Konstanz der Werte von $u_1 . u_2$ in der Reihe B hervor.

Tabelle I.

Nummer	t	Summe	Pikrinsäure	Phenantren	u	u_1	u_2	$u_1 . u_2$
A α I	14·8°		5·92					
„ II	„			3·01				
„ III	„	1·81	1·02	0·79	0·19	0·91	0·71	0·65
„ IV	„	6·25	6·07	0·18	0·19	5·96	0·10	0·60
„ V	„	3·51	0·46	3·05	0·19	0·35	2·97	1·04
A β I	14·3°		5·90					
„ II	„			2·95				
„ III	„	1·78	1·00	0·78	0·19	0·89	0·70	0·62
„ IV	„	6·13	5·94	0·18	0·19	5·83	0·10	0·58
„ V	„	3·42	0·41	3·00	0·19	0·30	2·92	0·88
B I	17·5°	1·868	1·051	0·817	0·220	0·927	0·721	0·668
„ II	„	1·910	1·159	0·751	0·220	1·035	0·655	0·678
„ III	„	1·967	1·285	0·682	0·220	1·161	0·586	0·681
„ IV	„	2·819	2·448	0·371	0·220	2·324	0·275	0·639
„ V	„	6·345	6·150	0·195	0·220	6·026	0·099	0·597
„ VI	„	3·699	0·423	3·276	0·220	0·299	3·180	0·951
C I	12·3°		5·531					
„ II	„			2·692				
„ III	„	1·621	0·912	0·709	0·173	0·815	0·633	0·516
„ IV	„	1·947	0·534	1·413	0·173	0·437	1·337	0·584
„ V	„	2·550	0·409	2·141	0·173	0·312	2·065	0·645
„ VI	„	3·124	0·354	2·770	0·173	0·257	2·695	0·693
„ VII	„	5·765	5·626	0·139	0·173	5·529	0·063	0·348

Unter den gemachten Voraussetzungen erhält man die Menge des monomolekularen Phenantrens ξ für die Lösungen C^{IV} bis C^{VI}, wenn man das konstante Produkt $u_1 . u_2$ $(C^{III}) = 0·516$ durch u_1 dividiert. Die Differenz $u_2 - \xi = x$ giebt die Menge des polymolekularen Phenantrens. Man erhält so

	u_1	u_2	$\frac{0·516}{u_1} = \xi$	$u_2 - \xi = x$	$\xi^2 : x$
C^{IV}	0·437	1·337	1·180	0·157	10·48
C^{V}	0·312	2·065	1·635	0·430	10·16
C^{VI}	0·257	2·695	2·007	0·688	11·76

Die Mengen des monomolekularen und des polymolekularen Phenantrens müssen nun aber auch wieder im Dissociationsgleichgewicht stehen. Für den Zerfall einer Verbindung in n gleiche Moleküle lautet die Dissociationsgleichung $\frac{c}{c_1} = \frac{\left(\frac{\xi}{n}\right)^n}{x} = \text{konst.}$; wo x die Menge der zerfallenden Verbindung, ξ diejenige der Zerfallsprodukte bedeutet. Es muss demnach $\frac{\xi^n}{x}$ bei derselben Temperatur konstant sein. Aus der letzten Spalte der eben angeführten kleinen Tabelle ergiebt sich, dass die dritten Potenzen von ξ dividiert durch x einen konstanten Wert besitzen. Man darf daraus wohl schliessen, dass die grösseren Aggregate des Phenantrens aus drei Einzelmolekülen bestehen.

Mit Hilfe der so in erster Annäherung erhaltenen Konstante $\xi^3 : x$ kann man nun rückwärts für die übrigen Versuche die Mengen des trimolekularen und des monomolekularen Phenantrens annähernd berechnen. Man hat nur die in der ersten Tabelle unter u_2 gegebenen Werte nach dem Verhältnis $\xi^3 : x = 10{\cdot}5$ zu teilen. In Tabelle III sind die Resultate dieser Annäherungsrechnung für eine Reihe von Versuchen zusammengestellt; für Reihe B unter der Voraussetzung, dass sich der Quotient $\xi^3 : x$ innerhalb des Temperaturintervalles von 12·3° bis 17·5° nicht wesentlich ändert. Es ist das wohl zulässig, da die durch diese letzte Korrektur bedingte Änderung der Werte nur von sehr geringem Betrage ist.

Tabelle II.

Nummer	t	Pikrinsäure	Phenantren	Pikrat u	Pikrinsäure in Form des Pikrates	Pikrinsäure dissociiert u_1	Phenantren in Form des Pikrates	x Phenantren poly-molekular	ξ Phenantren mono-molekular	$u_1 \cdot \xi$	$\xi^3 : x$
C VI	12·3°	0·354	2·770	0·173	0·097	0·257	0·076	0·688	2·007	0·516	11·32
C V	„	0·409	2·141	0·173	0·097	0·312	0·076	0·430	1·635	0·516	10·70
C IV	„	0·534	1·413	0·173	0·097	0·437	0·076	0·157	1·180	0·516	10·41
C III	„	0·912	0·709	0·173	0·097	0·815	0·076	0·022	0·611	0·498	10·40
B I	17·5°	1·051	0·817	0·220	0·124	0·927	0·096	0·032	0·689	0·639	10·26
B II	„	1·159	0·751	0·220	0·124	1·035	0·096	0·024	0·631	0·653	10·47
B III	„	1·285	0·682	0·220	0·124	1·161	0·096	0·018	0·568	0·660	10·17
B IV	„	2·448	0·371	0·220	0·124	2·324	0·096	0·002	0·273	0·634	10·17
B V	„	6·150	0·195	0·220	0·124	6·026	0·096	0·001	0·098	0·591	9·35

Die Tabelle III giebt somit einen wohl ziemlich genau zutreffenden Überblick über den Gleichgewichtszustand der alkoholischen Lösungen, welche Pikrinsäure und Phenantren in den verschiedensten Mengenverhältnissen nebeneinander enthalten, von der mit Phenantren gesättigten

einerseits, bis zu der mit Pikrinsäure gesättigten andererseits. Abgesehen ist dabei von dem Vorhandensein grösserer Molekularkomplexe der Pikrinsäure. Dass solche sich in der That, wenn auch nur in geringer Menge, vorfinden, wird durch die nicht ganz vollständige Konstanz der Werte $u_1 . \xi$, wie auch durch die weiter unten mitzuteilende Molekulargewichtsbestimmung der Pikrinsäure höchst wahrscheinlich gemacht.

Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Phenantrenpikrat $\frac{c}{c_1} = \frac{u_1 \xi}{u}$ ergiebt sich jetzt aus C^{III} für 12·3° die Zahl 2·879, während oben, wo die Anwesenheit trimolekularen Phenantrens vernachlässigt war, 2·983 gefunden wurde. Der wahre Wert liegt zwischen diesen beiden. Für 17·5° kann $\frac{c}{c_1}$ aus den Versuchen natürlich nicht abgeleitet werden, da für diese Temperatur u aus dem Werte von $\frac{c}{c_1}$ bei 12° berechnet ist unter der Voraussetzung, dass sich $\frac{c}{c_1}$ innerhalb des fraglichen Temperaturintervalles nicht ändert.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für trimolekulares Phenantren $\frac{c}{c_1} = \frac{\xi^3}{27\,x}$ ergiebt sich aus C^{III} bis C^{VI} im Mittel $= 0·40$.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle mit einigen Worten auf die Farbe der Pikratlösungen zurückzukommen. Anschütz[1]) hat gelegentlich darauf hingewiesen, dass die Lösung des Naphtalinpikrates in Benzol und Eisessig viel intensiver goldgelb gefärbt ist, als die der äquimolekularen Menge Pikrinsäure, trotzdem die Molekulargewichtsbestimmung die Dissociation des Pikrates erweist. Nach den oben mitgeteilten Versuchen dürfte sich diese Thatsache dadurch erklären, dass die Eisessig- oder Benzollösung des Naphtalinpikrates neben den dissociierten Anteilen noch geringe Mengen unverändertes Pikrat enthält, wenn auch in so geringer Menge, dass es durch die Molekulargewichtsbestimmung nicht sicher nachgewiesen werden kann.

Das Phenantrenpikrat verhält sich ganz analog. Löst man äquimolekulare Mengen Pikrat einerseits und Pikrinsäure andererseits in wenig Eisessig, so erscheint die Pikrinsäurelösung ganz licht schwefelgelb, die Pikratlösung dagegen intensiv goldgelb. Verdünnt man nun beide Lösungen mit Eisessig, so verschwindet der Unterschied der Färbung fast ganz, da jedenfalls die Dissociation des Pikrates jetzt weit

[1]) Annalen der Chemie **253**, 347.

vollständiger wird. Fügt man nun zu der ganz licht gefärbten Pikratlösung Phenantren, so nimmt dieselbe wieder eine goldgelbe Färbung an, indem durch das Phenantren die Dissociation des Pikrates wieder rückgängig gemacht wird. Ganz dasselbe kann man an den alkoholischen Lösungen beobachten, nur tritt der Unterschied der Färbungen hier viel weniger deutlich hervor, da man einmal wegen der geringen Löslichkeit des Pikrates von vornherein mit verdünnten Lösungen arbeiten muss und andererseits alkoholische Pikrinsäurelösungen selbst ziemlich intensiv gefärbt sind.

Aus den beschriebenen Löslichkeitsversuchen liess sich schliessen, dass die Pikrinsäure in nicht zu konzentrierter alkoholischer Lösung so gut wie vollständig in Einzelmoleküle zerfällt, während das Phenantren selbst in ziemlich verdünnter Lösung zum Teil aus trimolekularen Aggregaten besteht. Danach liess sich mit grosser Wahrscheinlichkeit erwarten, dass auch die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung des Alkohols für die Pikrinsäure nahezu normale Werte liefern würde, für das Phenantren dagegen zu hohe und mit der Konzentration stark ansteigende. Der Versuch hat diese Erwartung vollauf bestätigt.

Pikrinsäure in Alkohol. Konstante 11·5.

g Alkohol	g Substanz	g Subst. auf 100 Alkohol	E.	Mg.	mg ber.
11·61	0·2751	2·369	0·122	223	229
„	0·6598	5·682	0·285	229	
„	1·0215	8·796	0·429	236	
„	1·3834	11·910	0·566	242	

Selbst bei 12-prozentiger Lösung beträgt die Abweichung vom berechneten Molekulargewicht nur 5·7 %.

Phenantren. Mg berechnet 178.

	g Alkohol	g Substanz	g Subst. auf 100 Alkohol	E.	mg
1.	12·72	0·2471	1·943	0·122	183
2.	„	0·4813	3·784	0·227	192
3.	„	0·7205	5·663	0·329	198
4.	„	0·9608	7·554	0·418	206
5.	„	1·2007	9·441	0·507	214
6.	„	1·5263	11·990	0·610	226

Die Abweichung vom berechneten Molekulargewicht beträgt bei 12-prozentiger Lösung 27 %. Aber nicht nur qualitativ, sondern auch

quantitativ stimmt das Resultat der Molekulargewichtsbestimmung mit dem der Löslichkeitsbestimmungen überein.

Aus dem gefundenen Molekulargewicht eines Körpers kann man nämlich die Mengen des Körpers berechnen, welche in Gestalt von Einzelmolekülen und von Molekularaggregaten vorhanden sind, wenn man die Zahl der Einzelmoleküle kennt, aus der die Aggregate bestehen. Bezeichnet man mit a die Menge der in der Volumeinheit vorhandenen Substanz, mit ξ die Menge der in Einzelmoleküle dissociierten, mit m das Molekulargewicht des Einzelmoleküls, mit μ das gefundene Molekulargewicht und mit n die einen Molekularkomplex bildende Zahl der Einzelmoleküle, so hat man

$$\frac{\xi}{m} + \frac{a - \xi}{n \cdot m} = \frac{a}{\mu}; \text{ woraus } \xi = \frac{\frac{a \cdot n \cdot m}{\mu} - a}{n - 1}.$$

Die Menge der polymolekularen Substanz x ist $= a - \xi$.

Unter der Annahme, dass das Phenantren nur trimolekulare Aggregate bildet, ergeben sich aus der mitgeteilten Molekulargewichtsbestimmung folgende Zahlen. Die Konzentrationen sind auf 100 Gewichtsteile Lösung (richtiger wäre auch hier Volumteile) umgerechnet.

	g Subst. auf 100 Lös.	mg	x	ξ	$\xi^3 : x$
1.	1·81	183	0·07	1·74	75
2.	3·64	192	0·39	3·25	88
3.	5·43	198	0·82	4·61	120
4.	7·03	206	1·43	5·60	123
5.	8·63	214	2·13	6·50	129
6.	10·71	226	3·42	7·29	113

Die Werte von $\xi^3 : x$ sind auch hier innerhalb ziemlich weiter Konzentrationsgrenzen annähernd konstant. Bei grösserer Verdünnung fallen die Werte, was vielleicht andeutet, dass auch bimolekulare Aggregate existenzfähig sind, aber ebensowohl seinen Grund in Fehlerquellen der Methode der Molekulargewichtsbestimmung haben kann.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Phenantrenpikrates ergab folgende Zahlen. Die Nummern 1, 3, 5, 7, 8 einerseits und 2, 4, 6, 9, 10 andererseits rühren von getrennten Bestimmungen her. Man ersieht daraus, wie genau die Resultate der **Beckmann**schen Methode sind.

	Alkohol	g Subst.	g Subst. auf 100 Alkohol	E.	mg	mg ber.
1.	12·25	0·2010	1·641	0·086	219·5	407 bez. 203·5
2.	12·45	0·2127	1·708	0·090	218·3	
3.	12·25	0·4056	3·311	0·175	218	

	Alkohol	g Subst.	100 Alkohol g Subst. auf	E.	mg	mg ber.
4.	12·45	0·5193	4·173	0·216	222	
5.	12·25	0·6356	5·189	0·263	227	
6.	12·45	0·8095	6·504	0·315	237	
7.	12·25	0·8404	6·861	0·330	239	
8.	12·25	1·0536	8·602	0·396	250	
9.	12·45	1·0981	8.822	0·406	250	
10.	12·45	1·3411	10·770	0·477	260	

Das gefundene Molekulargewicht liegt entsprechend der nicht vollständigen Dissociation oberhalb des mittleren der Bestandteile und wächst stark mit der Konzentration. Auch hier lässt sich aus dem gefundenen Molekulargewicht die Menge des nicht dissociierten Pikrates und die Menge der dissociierten Bestandteile berechnen. Die wirksame Menge des Pikrates ist in der folgenden Zusammenstellung mit u, die der Pikrinsäure mit u_1, die des Phenantrens mit u_2 bezeichnet.

	g Subst. auf 100 Lösung	mg	u	u_1	u_2	$\frac{u_1 . u_2}{u}$
1.	1·62	219·5	0·24	0·78	0·60	1·94
2.	1·68	218·3	0·22	0·82	0·64	2·39
3.	3·21	218	0·43	1·56	1·22	4·44
4.	4·01	222	0·67	1·88	1·46	4·10
5.	4·93	227	1·01	2·21	1·71	3·74
6.	6·13	237	1·77	2·45	1·91	2·64
7.	6·47	239	2·02	2·50	1·95	2·42
8.	7·92	250	2·95	2·80	2·17	2·06
9.	8·10	250	3·02	2·86	2·22	2·10
10.	9·79	260	4·25	3·12	2·42	1·77

Die Abweichungen der Werte der letzten Spalte voneinander rühren zum Teil jedenfalls von der Anwesenheit des trimolekularen Phenantrens her; möglicherweise auch daher, dass das Pikrat selbst wieder polymolekulare Aggregate vielleicht verschiedener Art bildet. Bemerkenswert ist jedenfalls das starke Anwachsen der Werte in der 3- bis 5-prozentigen Lösung, während oberhalb und unterhalb dieser Konzentrationen annähernd die gleichen Zahlen erhalten werden. Das anfängliche Abnehmen und spätere Zunehmen der gefundenen Werte des Molekulargewichts erinnert an ähnliche Anomalien, welche Pickering bei den Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung gefunden hat.

Im Anschluss an diese Rechnungen habe ich noch eine Reihe der von Beckmann (Diese Zeitschrift **6**, 437) ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen berechnet. Von den auf die Siedepunktserhöhung

des Alkohols untersuchten Verbindungen sind alle berechnet worden, bei welchen sich stark von den berechneten abweichende Molekulargewichte ergeben haben. Von diesen zeigen ziemlich konstante Werte für $\xi^2 : x$ Naphtalin, Phenylbenzoat, Acetanilid, Borneol und Acetophenonoxim. Für das Benzil steigen die Werte $\xi^3 : x$ mit der Konzentration an, während die für $\xi^2 : x$ berechneten abnehmen; möglicherweise treten verschiedenartige Molekularaggregate nebeneinander auf. Beim Äthylbenzoat nehmen die für $\xi^2 : x$ berechneten Werte mit der Konzentration stark zu, während sie beim Phenylbenzoat recht konstant erscheinen. Durch die Annahme grösserer Molekularaggregrate lässt sich die Zunahme beim Äthylbenzoat nicht erklären.

Einige Berechnungen für von Beckmann in anderen Lösungsmitteln untersuchte Körper haben weniger einfache Resultate ergeben. Ich brauche wohl kaum darauf aufmerksam zu machen, dass die anscheinenden Gesetzmässigkeiten, welche bei diesen Berechnungen zu Tage treten, mit aller Vorsicht aufzunehmen sind. Im günstigen Falle gelten sie nur in erster Annäherung, indessen dürften sie doch zu einer eingehenderen Untersuchung anregen, zumal wir in der von Beckmann ausgearbeiteten Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung ein weit genaueres Hilfsmittel für eine solche Untersuchung besitzen, als man wohl allgemein anzunehmen geneigt ist.

Naphtalin in Alkohol. Mg. berechnet 128.

g Subst. in 100 Lös.	mg	x	ξ	$\xi^2 : x$
2·32	148	0·63	1·69	4·53
3·98	155	1·39	2·59	4·76

Phenylbenzoat in Alkohol. Mg ber. 198.

g Subst. in 100 Lös.	mg	x	ξ	$\xi^2 : x$
3·37	215	0·52	2·75	14·5
6·09	222	1·32	4·77	17·2
8·61	233	2.59	6·02	14·0

Acetanilid in Alkohol. Mg ber. 135.

g Subst. in 100 Lös.	mg	x	ξ	$\xi^2 : x$
2·89	142	0·29	2·60	23·3
5·65	147	0·92	4·73	24·3
8·19	151	1·74	6·45	24·9
11·90	159	3·60	8·30	19·1

Acetophenonoxim in Alkohol. Mg. ber. 135.

g Subst. in 100 Lös.	mg	x	ξ	$\xi^2 : x$
6·25	143	0·70	5·55	40·0
8·96	151	1·89	7·07	26·4
11·48	154	2·83	8·65	26·4

Borneol in Alkohol. Mg ber. 154.

g Subst. in 100 Lösung	mg	x	ξ	$\xi^2 : x$
3·24	161	0·28	2·96	3·13
5·52	164	0·67	4·85	3·51
8·66	171	1·73	6·93	2·78
13·09	179	3·65	9·44	2·44

Benzil in Alkohol. Mg ber. 210.

g Subst. in 100 Lösung	mg	x	ξ	$\xi^2 : x$	x	ξ	$\xi^3 : x$
2·89	232	0·55	2·34	9·95	0·41	2·48	37·2
5·17	244	1·44	3·73	9·66	1·08	4·09	63·3
7·63	258	2·84	4·79	8·08	2·13	5·50	78·1
10·7	279	5·29	5·41	5·53	3·97	6·73	77·8
		mg x = 2 mg ξ			mg x = 3 mg ξ		

Äthylenbenzoat in Alkohol.

g Subst. in 100 Lösung	mg	x	ξ	$\xi^2 : x$
1·96	170	0·46	1·50	4·9
5·54	183	2·00	3·54	6·3
9·82	190	4·13	5·69	7·8
16·64	204	6·08	10·56	18·3

Naphtalin in Äthylacetat. Mg ber. 128.

g Subst. in 100 Lösung	mg	x	ξ	$\xi^2 : x$
0·70	133	0·06	0·64	6·83
1·81	130	0·06	1·75	51·01
4·27	140	0·74	3·53	16·85
8·79	148	2·37	6·42	17·39
15·25	150	4·48	10·77	24·04

Naphtalin in Äther. Mg ber. 128.

g Subst. in 100 Lösung	mg	x	ξ	$\xi^2 : x$	x	ξ	$\xi^3 : x$
6·62	132	0·41	6·21	94·06	0·30	6·32	841
12·46	143	2·62	9·84	36·96	1·96	10·50	590
19·73	152	6·22	13·51	29·34	4·67	15·06	731
		mg x = 2 mg ξ			mg x = 3 mg ξ		

Naphtalin in Aceton. Mg ber. 128.

g Subst. in 100 Lösung	mg	x	ξ	$\xi^2 : x$	x	ξ	$\xi^3 : x$
5·60	134	0.50	5·10	52·0	0·38	5·22	374
11·23	145	2·64	8·59	28·0	1·98	9·25	400
18·74	155	6·53	12·21	22·8	4·90	13·84	541
		mg x = 2 mg ξ			mg x = 3 mg ξ		

Leipzig, I. chem. Laboratorium der Universität.

Referate.

3. Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Zink von Clemente Montemartini. (Gazz. Chim. Ital. **22**, 1. 1892). Qualitativ und quantitativ wurden die bei dem Angriff des Zinks von Salpetersäure gebildeten Produkte untersucht, um Aufschluss darüber zu gewinnen, welche Reaktionen hier ins Spiel kommen. Bei niederer Temperatur und einem Überschuss von Säure entstehen: salpetrige Säure, untersalpetrige Säure, Stickstoffdioxyd, Salpetrigsäureanhydrid, Stickstoffmonoxyd und Stickstoffoxydul, Stickstoff und Ammoniak. Hydroxylamin ist unter diesen Umständen nicht nachzuweisen; ebensowenig Wasserstoff. Die eben genannten Produkte bilden sich bei jeder Konzentration der Säure, mit Ausnahme von salpetriger Säure und Stickstoffdioxyd; die Bildung von salpetriger Säure hört auf bei Anwendung von mehr als 30%iger Säure, die des Stickstoffdioxyds findet dagegen überhaupt nur in sehr konzentrierten Lösungen statt.

Zur Erklärung dieser Reduktionsphänomene bei der Auflösung des Zinks in Salpetersäure sind bisher zwei Theorien aufgestellt worden. Nach der einen nimmt man an, dass die Säure auf das Zink wirkt nach der Gleichung:

$$Zn + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2,$$

und dass der Wasserstoff in statu nascente die verschiedenen Reduktionen veranlasst; nach der andern eliminiert man die Wirkung des Wasserstoffs und lässt die Reduktionsprodukte direkt durch die Einwirkung des Metalls auf die Säure entstehen:

I.

$$Zn + 3HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + HNO_2 + H_2O$$
$$2Zn + 5HNO_3 = 2Zn(NO_3)_2 + HNO + 2H_2O$$
$$Zn + 4HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$
$$2Zn + 6HNO_3 = 2Zn(NO_3)_2 + N_2O_3 + 3H_2O$$
$$3Zn + 8HNO_3 = 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

II.

$$HNO_3 + H_2 = HNO_2 + H_2O$$
$$HNO_3 + 2H_2 = 2HNO + 2H_2O$$
$$2HNO_3 + H_2 = NO_2 + 2H_2O$$
$$2HNO_3 + 2H_2 = 2N_2O_3 + 3H_2O$$
$$2HNO_3 + 3H_2 = 2NO + 4H_2O$$

I.

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$
$$5Zn + 12HNO_3 = 5Zn(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O$$
$$6Zn + 14HNO_3 = 6Zn(NO_3)_2 + 2NH_3O + 4H_2O$$
$$8Zn + 18HNO_3 = 6Zn(NO_3)_2 + 2NH_3 + 6H_2O$$

II.

$$2HNO_3 + 4H_2 = N_2O + 5H_2O$$
$$2HNO_3 + 5H_2 = N_2 + 6H_2O$$
$$2HNO_3 + 6H_2 = 2NH_3O + 4H_2O$$
$$2HNO_3 + 8H_2 = 2NH_3 + 6H_2O$$

Gegen Hypothese II, nach der man dem nascierenden Wasserstoff eine Hauptrolle zuweist, sprechen folgende Thatsachen:

1. Es entwickelt sich überhaupt kein Wasserstoff bei der Reaktion.

2. Die Produkte grösster Reduktion (wie NH_3) vermehren sich mit Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

3. Berechnet man auf Grund der gefundenen Zahlen den für die Reaktion notwendigen Wasserstoff, so findet man, dass seine Menge für gewisse Konzentrationen grösser ist, als das Zink überhaupt erzeugen kann.

So sind in 40%iger HNO_3 auf 1 g Zink, wenn man sich die gefundenen Reduktionsprodukte nach obigem Schema erstanden denkt, 0·03923 g H zu ihrer Bildung erforderlich, während 1 g Zink überhaupt nur 0·03083 g H zu liefern imstande ist.

Gegen Hypothese I, nach der die Reduktion direkt durch das Metall bewirkt wird, ist anzuführen, dass die für die Reduktion von Salpetersäure gewisser Konzentration erforderliche Menge Zink grösser ist als die gefundene. So sind für 40%ige HNO_3, um eine gewisse Menge gefundener Reduktionsprodukte nach obigen Gleichungen zu bilden, 1·2285 g Zink notwendig; thatsächlich genügte 1 g Zink.

Eine dritte Hypothese endlich von Ackworth und Armstrong, die nur bei der Bildung der salpetrigen und untersalpetrigen Säure, des Hydroxylamins und Ammoniaks den Wasserstoff thätig sein und die Entstehung der andern Produkte nachfolgender Gleichungen vor sich gehen lässt:

$$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$$
$$2HNO_0 = N_2O + H_2O$$
$$HNO_2 + NH_2OH = N_2O + 2H_2O$$
$$HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2H_2O,$$

ist ebenfalls nicht stichhaltig, weil sich ja kein Wasserstoff nachweisen lässt.

Verfasser schliesst, dass die Salpetersäure sich nicht wie eine gewöhnliche Säure verhält, d. h. ihren Wasserstoff nicht direkt durch Metall vertreten lässt, sondern als Oxydationsmittel wirkt, ihren Sauerstoff zum Teil auf das Metall überträgt und sich in niedrigere Stickstoffoxyde verwandelt; das Wasser nimmt an dieser Reaktion vermittelnd teil. Einige Produkte werden wahrscheinlich auch sekundär nach den Gleichungen von Ackworth und Armstrong entstehen.

Der für die Teilnahme des Wassers an der Reaktion gegebene Beweis ist allerdings merkwürdig. Es wird nachgewiesen, dass, wenn V die Schnelligkeit des Angriffs von Zink durch Salpetersäure und C die Konzentration der Säure bedeuten, V annähernd durch die Gleichung zweiten Grades

$$V = 1{\cdot}536 \cdot 10^{-3} + 1{\cdot}935 \cdot 10^{-3} \cdot C - 3{\cdot}931 \cdot 10^{-5}\, C^2$$

dargestellt wird. „Dies zeigt, dass die untersuchte Reaktion eine Reaktion zweiter Ordnung ist, und man muss annehmen, dass ausser der Salpetersäure auch noch das Wasser in die Reaktion eingreift."

M. Le Blanc.

4. Neue Studien über die Reaktion zwischen Salpetersäure und Metallen von Clemente Montemartini. Nota I—IV. (Gaz. Chim. Ital. **22**, 1. 1892). Die Versuche sind wie beim Zink mit einem grossen Überschuss von Salpetersäure und bei verschiedenen Konzentrationen angestellt worden. Es lassen sich die Metalle in drei Gruppen einteilen:

Die erste umfasst die Metalle, welche bei der Reaktion nur salpetrige Säure, Stickstoffmonoxyd, Salpetrigsäureanhydrid und Stickstoffdioxyd erzeugen.

Zur zweiten gehören diejenigen, welche ausser den eben erwähnten Produkten noch untersalpetrige Säure, Stickstoffoxydul, Stickstoff und Ammoniak entwickeln.

Die Metalle der dritten Gruppe erzeugen endlich ausser den sämtlich genannten Produkten noch Wasserstoff.

Die Metalle der ersten Gruppe zersetzen das Wasser nicht oder nur bei sehr hoher Temperatur; die der zweiten zersetzen es bei weniger hoher und die der dritten bei niedriger und auch bei gewöhnlicher Temperatur. „Es besteht daher ein Zusammenhang zwischen der Fähigkeit der Metalle, das Wasser zu zerlegen, und der Natur der Produkte, welche bei ihrer Reaktion mit überschüssiger Salpetersäure verschiedener Konzentrationen entstehen.“ Aus dieser Beziehung wird eine Bestätigung für die Hypothese von der Mitwirkung des Wassers (s. voriges Ref.) geschöpft.

Die drei Gruppen lassen sich nicht scharf voneinander sondern. Bei den Metallen, die ähnlich dem Silber das Wasser nicht zersetzen, rührt die Reaktion einzig von der Salpetersäure her. Geht man zu den leichter oxydierbaren Metallen über, so beginnt das Wasser mitzuwirken, bei Kupfer, Antimon und Blei. Die Anteilnahme des Wassers wird allmählich ausgeprägter; bei den Erdalkalien bekommt man Wasserstoff und bei den Alkalien überwiegt die Wirkung des Wassers die der Säure. „Es wirkt also die Salpetersäure nicht in dem Sinne, dass sie direkt den Wasserstoff gegen Metall austauscht, sondern einfach als Oxydationsmittel, und das Wasser nimmt in einigen Fällen an der Reaktion teil.“

M. Le Blanc.

---

5. Über die Zersetzung einiger Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in salpetriger Lösung von C. Montemartini (Rendic. d. R. Accad. dei Linc. **1**, 63. 1892). In früheren Arbeiten (s. vor. Referat) ist gezeigt worden, dass die Entstehung von Ammoniak bei der Einwirkung von Zink auf Salpetersäure nicht unabhängig von der Konzentration der Säure ist und die Entwicklung von salpetriger Säure bei stärker als 30%iger Säure überhaupt aufhört. Um diese Thatsachen zu deuten, kann man zwei Hypothesen machen. Einmal kann die Reaktion zwischen Salpetersäure und Zink mit dem Wechsel der Konzentration verschieden werden; sodann kann die Reaktion stets gleich sein, die gebildeten Produkte können aber verschieden konzentrierter Säure gegenüber verschieden stabil sein. Zur Klärung der Verhältnisse wurden Lösungen von Ammoniumnitrat, in welcher Form das Ammoniak bei obiger Reaktion auftritt, und von salpetriger Säure in Salpetersäure verschiedener Konzentration auf ihre Beständigkeit hin geprüft. Das Ammoniumnitrat erwies sich bei gewöhnlicher Temperatur stets als beständig. Für die salpetrige Säure nimmt die Schnelligkeit der Zersetzung mit der Konzentration der Salpetersäure zu. Dies gilt für 5—30%ige Säure, und es kann die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen: $3HNO_2 = 2NO + HNO_3$

$+ H_2O$: rotbraune Dämpfe treten erst bei höherer Konzentration auf und nun gilt die Formel: $HNO_2 + HNO_3 = 2NO_2 + H_2O$. *M. Le Blanc.*

---

6. Experimentelle Untersuchungen über Lösungsgeschwindigkeit von Carlo Emilio Carbonelli. (Atti d. Soc. Lig. d. Sc. nat. **3**, **1892**). Ganz reine und klare Krystalle wurden passend geschnitten und bis auf eine entsprechende Fläche ganz mit Paraffin überzogen. Die Oberfläche wurde genau gemessen und die Krystalle in ein Gefäss gebracht, durch das Wasser mit verschiedener Geschwindigkeit hindurch gedrückt wurde. Es handelt sich zunächst um vorläufige Bestimmungen, aus denen Verfasser schliessen zu dürfen glaubt, dass unter gewissen Umständen die Lösungsgeschwindigkeit eines Salzes in einem Lösungsmittel direkt proportional seiner Dichte und umgekehrt proportional dem Sättigungskoëffizienten des Lösungsmittels selbst ist. *M. Le Blanc.*

Bücherschau.

Die optische Indicatrix und die Fortpflanzung des Lichtes in Krystallen von L. Fletcher. London, Henry Frowde. 1892. 112 Seiten.

Das Büchlein ist in doppelter Beziehung erfreulich und empfehlenswert, erstens durch die rein induktive Behandlung des Gegenstandes, die jede Anlehnung an eine der bestehenden streitigen Lichttheorien vermeidet, und dann durch den einheitlichen und direkten Gang der Entwicklung. In beiden Punkten weicht der Verfasser von der sonst üblichen Darstellungsweise in den Lehrbüchern der Krystalloptik vorteilhaft ab. Wenn hinsichtlich des ersten Punktes dieses Vorgehen einer Begründung überhaupt bedarf, so liegt sie, wie der Verf. hervorhebt, darin, dass Fresnel selber seine Wellenfläche keineswegs von vornherein deduktiv aus mechanisch-elastischen Grundanschauungen abgeleitet habe, wie vielfach angenommen wird, sondern dass er induktiv zu ihr gelangt in durch eine gewissermassen auf Analogieschluss beruhende Verallgemeinerung derjenigen geometrischen Beziehungen, die für einaxige Krystalle rein empirisch gewonnen waren. Diese für die Geschichte der Wissenschaften sehr lehrreiche Thatsache hat sich erst aus Fresnels hinterlassenen Papieren ergeben, ist übrigens auch schon von anderer Seite, so von Liebisch in seiner physikalischen Krystallographie gebührend betont worden. Die in Rede stehende Verallgemeinerung beruht auf dem Umstande, dass die optischen Eigenschaften der einaxigen Krystalle, die durch die Huygenssche Wellenfläche und das Malussche Polarisationsgesetz ausgedrückt werden, mit Hilfe einer einzigen Fläche, eines Rotationsellipsoides zusammenfassend dargestellt und entwickelt werden können. Zur Erweiterung dieses Prinzipes auf Mittel von geringerer Symmetrie bietet sich unmittelbar der Gedanke dar, den gleichen Konstruktionen nicht ein Rotations-, sondern ein dreiaxiges Ellipsoid zu Grunde zu legen. Da es zwei charakteristische Ellipsoide giebt, so kann die Entwicklung des Gedankens in doppelter Weise ausgeführt werden. Der Verf. wählt zum Ausgangspunkte seiner Darstellungsweise dasjenige Ellipsoid, welches als Ellipsoid E, als zweites Plückersches oder als Indexellipsoid bezeichnet zu werden pflegt, und das durch die Gleichung $a^2x^2 + b^2y^2 + c^2z^2 = 1$ gegeben ist, wenn a, b und c die Hauptlichtgeschwindigkeiten in dem Krystall bedeuten. Diese Fläche nennt er die „optische Indicatrix“.

Die Aufstellung dieses Grundgedankens geschieht in den ersten drei Kapiteln des Buches. Das vierte und Hauptkapitel enthält sodann die spezielle Ausführung, die eigentliche Entwicklung der optischen Gesetze krystallinischer Medien mittels geometrischer Konstruktionen. Dabei wird ausschliesslich die Indicatrixfläche benutzt. Der Verf. vermeidet die sonst übliche Verwendung mehrerer Hilfsflächen, entschieden zum Vorteil der Darstellung, die sich dadurch einheitlicher gestaltet und dem Leser den Ballast überflüssiger, für das Verständnis des Thatsächlichen wirklich entbehrlicher mathematischer Betrachtungen erspart. Dafür werden die Beziehungen zwischen Strahlen, Wellennormalen und Polarisationsrichtungen in allen etwa erforderlichen Formen und Formeln abgeleitet. Der Neigung der Engländer, bekannten Dingen neue Namen beizulegen, kann freilich auch der Verf. dieses Büchleins nicht ganz widerstehen; er nennt die primären optischen Axen „binormals" und die sekundären „biradials" mit der Begründung, dass diese Richtungen doch keine wirklichen Axen, d. h. Symmetrieaxen der krystallinischen Mittel wären.

Im fünften Kapitel macht der Verf. schliesslich den Versuch, die Thatsache der Doppelbrechung und die Form der Wellenfläche aus der Wellennatur der Lichtbewegung durch einfache Überlegungen abzuleiten, ohne jedoch irgend eine Vorstellung über die physikalische Natur der Lichtschwingungen heranzuziehen. Aus der einfachen, empirisch erkannten Thatsache, dass ein geradlinig polarisierter Lichtstrahl in zwei rechtwinklig zu einander polarisierte zerlegt werden kann, wird gefolgert, dass in krystallinischen Medien, in denen die Möglichkeit verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit für Strahlen von gleicher Richtung, aber verschiedener Polarisationsazimute vorliegt, nur eine Zerlegung in nicht mehr als zwei Strahlen von verschiedener Geschwindigkeit möglich ist, dass also keine komplexere Brechung als eine Doppelbrechung bestehen und die Wellenfläche nicht höher als vom vierten Grade sein kann. Es wird weiter die Annahme hinzugenommen, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nur von der Richtung der Schwingungen abhängt, und dass die Schwingungen auf der Polarisationsebene senkrecht stehen. Daraus lässt sich durch einfache Überlegungen die Form der Wellenfläche zunächst für einaxige, dann für rhombische Krystalle herleiten, und ferner der Nachweis führen, dass in monoklinen und triklinen Krystallen die Wellenfläche keine andere Form als eine rhombische haben kann, und nur die Konstanz der Lage und des Längenverhältnisses ihrer Axen für verschiedene Temperaturen und Wellenlängen durch den niedrigen Symmetriewert aufgehoben wird. Seine Gedanken werden schliesslich noch weiter ausgesponnen, indem unterschieden wird zwischen den freien Schwingungen, die sich als Folge einer Störung in dem Medium ausbreiten und den Zwangsschwingungen, die eine konstant wirkende Lichtquelle in ihnen hervorruft. Die Fähigkeit des Mediums zu Schwingungen der ersten Art wird, ohne auf die physikalische Natur dieser Fähigkeit einzugehen, ganz allgemein als „resilience" bezeichnet, und die Entwicklungen werden durchgeführt bis zu den Beziehungen, die zwischen der optischen Indicatrix und den Verhältnissen dieser „resilient forces" bestehen.

Der Wert des Büchleins liegt ausschliesslich in seiner Methodik, und von diesem Gesichtspunkte aus dürfte auch eine Übertragung ins Deutsche wünschenswert und gerechtfertigt erscheinen, um so mehr als der Preis des Originals (9 ℳ) in gar keinem Verhältnis zu dem Umfange des Büchleins (112 Seiten) steht.

Walter König.

Über die Molekularrefraktion einiger einfacher organischer Verbindungen für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge.

Von

H. Landolt und **Hans Jahn.**

(Der königl. Akademie der Wissensch. zu Berlin vorgelegt in der Sitzung vom 21. Juli 1892.)

Nachdem durch eine Reihe sowohl experimenteller als theoretischer Untersuchungen der Nachweis erbracht war, dass die dispersionsfreien Brechungsexponenten flüssiger organischer Verbindungen weder mit Hilfe der Cauchyschen, noch einer anderen Dispersionsformel durch Extrapolation ermittelt werden können, begnügte man sich damit, die direkten Ergebnisse der spektrometrischen Messungen für Wellen von möglichst grosser Wellenlänge — gewöhnlich die rote Linie des Wasserstoffspektrums — miteinander zu vergleichen. Dabei blieb man sich dessen wohl bewusst, dass die etwa bestehenden gesetzmässigen Beziehungen durch den Einfluss der verschiedenen Dispersionskraft der untersuchten Substanzen getrübt oder bei stark zerstreuenden Substanzen wohl ganz verdeckt sein konnten.

Die Frage nach den dispersionsfreien Brechungsexponenten trat in ein wesentlich neues Stadium, als Hertz die Mittel kennen lehrte, um die langen elektrischen Wellen messend zu verfolgen, und als Arons und Rubens[1]) für eine Reihe von festen und flüssigen Substanzen die Gültigkeit der von Maxwell aufgefundenen Beziehung zwischen dem Brechungsexponenten und der Dielektrizitätskonstante:

$$n^2 = k$$

erwiesen, wenn man für „n“ den nunmehr direkt messbaren Brechungsexponenten für die langen Hertzschen Wellen einsetzt. Freilich lehrt die elektromagnetische Lichttheorie, dass auch dieser Brechungsexponent

[1]) Wied. Ann. **42**, 581. 1891; **44**, 206. 1891.

nur dann von der Wellenlänge unabhängig, also frei von dem Einfluss der Dispersion ist, wenn das elektrische Leitvermögen der jeweilig untersuchten Substanz als unendlich klein betrachtet werden kann, eine Bedingung, die für die organischen Verbindungen gewiss mit grosser Annäherung erfüllt ist.

Es erschien uns daher von Interesse zu sein, für eine Reihe wohl charakterisierter und stabiler Verbindungen die Dielektrizitätskonstanten und damit die von dem Einflusse der Dispersion freien Molekularrefraktionen zu ermitteln, um zu entscheiden, ob die für die Strahlen des sichtbaren Spektrums aufgefundenen Gesetzmässigkeiten auch für die Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge zutreffen. Wir wählten als Versuchsobjekte, um es mit möglichst einfachen und übersichtlichen chemischen Verhältnissen zu thun zu haben, zunächst eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, und zwar haben wir vier gesättigte, vier ungesättigte und zwölf aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht. Um über die Reinheit der zu verwendenden Präparate Gewissheit zu erlangen, wurde ausser der auf Wasser von 4° als Einheit bezogenen Dichte und dem Siedepunkt die Dampfdichte nach der Hofmannschen Methode ermittelt. Dieselbe stimmte, wie aus den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Daten ersichtlich ist, ausnahmslos sehr angenähert mit der aus dem Formelgewicht berechneten überein. Für das Pentan, das zu Zweifeln Anlass gab, wurde die Zusammensetzung durch eine von Herrn Stud. Pinkus vorgenommene Elementaranalyse festgestellt.

Tabelle I.

Name der Substanz	Siedepunkt	Dichte, bezogen auf die des Wassers von 4° als Einheit			Dampfdichte	
					gefunden	berechnet
Pentan (aus Amylen durch Brom abgeschieden).	28°	$d_4^t = 0·64116 - 0·001021t$			2·442	
		t	d gefunden	d berechnet	2·458	
		14°·3	0·62656	—	2·459	
		16°·2	0·62472	0·62462	2·482	
		18°·2	0·62278	0·62258	2·460	2·489
		20°	0·62074	—		
Hexan (aus normalem Propyljodid durch Einwirkung von Natrium dargestellt).	68°·4	$d_4^t = 0·67761 - 0·00088756\,t$			2·995	
		t	d gefunden	d berechnet	2·984	
		14°·2	0·66501	—	2·990	2·973
		16°·2	0·66322	0·66323		
		18°·2	0·66141	0·66146		
		20°·1	0·65977	—		

Name der Substanz	Siedepunkt	Dichte, bezogen auf die des Wassers von 4° als Einheit			Dampfdichte	
					gefunden	berechnet
Oktan (aus Oktyljodid durch Einwirkung von Zink dargestellt).	123°·5	$d_4^t = 0·71939 - 0·00079204\,t$				
		t	d gefunden	d berechnet		
		12°·8	0·70925	—		
		14°·9	0·70765	0·70759	3·978	
		16°·1	0·70623	0·70664	3·948	
		18°·5	0·70470	0·70474	3·963	3·940
		20°.1	0·70347	—		
Dekan (aus Amyljodid durch Einwirkung von Natrium dargestellt).	157°·5	$d_4^t = 0·73900 - 0·00074889\,t$				
		t	d gefunden	d berechnet		
		12°·8	0·72942	—		
		14°·1	0·72839	0·72844	4·881	
		15°·9	0·72709	0·72709	4·856	
		18°·0	0·72552	—	4·869	4·907
		20°·1	0·72398	0·72395		
Amylen (aus Amylenhydrat durch Einwirkung von Oxalsäure erhalten).	36°·7	$d_4^t = 0·68313 - 0·001018\,t$				
		t	d gefunden	d berechnet	2·434	
		14°	0·66888	—	2·431	
		16°·5	0·66641	0·66633	2·421	
		18°·1	0·66470	0·66470	2·429	2·419
		20°	0·66277	—		
Hexylen[1] (aus sekundärem Hexyljodid durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhalten).	a) 67°	$d_4^t = 0·70271 - 0·00092892\,t$			a) 2·865	
		t	d gefunden	d berechnet	2·885	
					2·875	
		14°·2	0·68952	—		
		16°·2	0·68767	0·68766	b) 2·929	
		18°·1	0·68592	0.68590	2·898	
		20°·4	0·68376	—	2.914	2·903
	b) 67°·5	b) 19°·75	0·68414	0·68436		
Oktylen (aus Oktylalkohol durch Einwirkung von Zinkchlorid erhalten).	121°·75	$d_4^t = 0·73876 - 0·000823\,t$				
		t	d gefunden	d berechnet		
		12°·5	0·72847	—		
		14°·1	0·72710	0·72716	3·924	
		16°·3	0·72528	0·72534	3·942	
		17°·9	0·72397	0·72403	3·933	3·871
		20°·0	0·72230	—		
Decylen (durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen erhalten).	154°	$d_4^t = 0·78509 - 0·00076567\,t$				
		t	d gefunden	d berechnet		
		14°·3	0·77414	—	4·697	
		16°·4	0·77263	0·77253	4·729	
		18°·1	0·77135	0·77123	4·713	4·839
		20°·1	0·76970	—		

[1]) Von diesem Kohlenwasserstoff wurden zwei Proben (a und b) untersucht.

Name der Substanz	Siedepunkt	Dichte, bezogen auf die des Wassers von 4° als Einheit			Dampfdichte	
					gefunden	berechnet
		$d_4^t = 0{\cdot}90048 - 0{\cdot}0010668\,t$				
		t	d gefunden	d berechnet		
Benzol	80°	14°·5	0·88501	—	2·699	
		16°·3	0·88307	0·88309	2·692	
		18°·4	0·88084	0·88085	2·696	2·696
		20°·2	0·87893	—		
		$d_4^t = 0{\cdot}88418 - 0{\cdot}00091961\,t$				
		t	d gefunden	d berechnet		
Toluol	110°	14°·3	0·87103	—	3·195	
		16°·2	0·86931	0·86928	3·216	
		18°·2	0·86747	0·86744	3·206	3·179
		20°·4	0·86542	—		
		$d_4^t = 0{\cdot}88687 - 0{\cdot}000846\,t$				
		t	d gefunden	d berechnet		
Äthylbenzol	134°	14°·6	0·87452	—	3·653	
		16°·0	0·87326	0·87333	3·678	
		17°·7	0·87186	0·87190	3·666	3·663
		20°·0	0·86995	—		
		$d_4^t = 0{\cdot}89672 = 0{\cdot}00081774\,t$				
		t	d gefunden	d berechnet		
Ortho-Xylol	143°	14°·5	0·88491	—	3·721	
		15°·9	0·88381	0·88372	3·797	
		18°·2	0·88192	0·88194	3·759	3·663
		20°·3	0·88019	—		
		$d_4^t = 0{\cdot}88205 - 0{\cdot}00084702\,t$				
		t	d gefunden	d berechnet		
Meta-Xylol	138°·75	14°·2	0·87002	—	3·719	
		16°·4	0·86818	0·86816	3·725	
		18°·4	0·86650	0·86646	3·722	3·663
		20·°2	0·86494	—		
		$d_4^t = 0{\cdot}87857 - 0{\cdot}00086386\,t$				
		t	d gefunden	d berechnet		
Para-Xylol	138°	14°·3	0·86622	—	3·727	
		16°·8	0·86412	0·86406	3·717	
		18°·1	0·86304	0·86293	3·722	3·663
		20°·2	0·86112	—		
		$d_4^t = 0{\cdot}87860 - 0{\cdot}00081194\,t$				
		t	d gefunden	d berechnet		
Propylbenzol	157°	14°·4	0·86691	—	4·169	
		16°·1	0·86550	0·86553	4·176	
		18·°4	0·86363	0·86369	4·173	4·147
		20°·1	0·86228	—		

Name der Substanz	Siedepunkt	Dichte, bezogen auf die des Wassers von 4° als Einheit	Dampfdichte	
			gefunden	berechnet
Isopropyl-benzol	153°	$d_4^t = 0{\cdot}87882 - 0{\cdot}00082625\,t$ *t* — *d* gefunden — *d* berechnet 16°·1 — 0·86560 — — 18°·0 — 0·86397 — 0·86395 20°·0 — 0·86231 — 0·86229 22°·0 — 0·86064 — —	4·204 4·217 4·211	4·147
Mesitylen	162°	$d_4^t = 0{\cdot}87617 - 0{\cdot}00077463\,t$ *t* — *d* gefunden — *d* berechnet 14°·1 — 0·86529 — — 16°·3 — 0·86364 — 0·86354 18°·1 — 0·86219 — 0·86215 20°·1 — 0·86060 — —	4·319 4·329 4·324	4·147
Pseudokumol	169°·75	$d_4^t = 0{\cdot}89458 - 0{\cdot}00079507\,t$ *t* — *d* gefunden — *d* berechnet 14°·1 — 0·88337 — — 16°·1 — 0·88181 — 0·88178 18°·0 — 0·88032 — 0·88027 20°·3 — 0·87844 — —	4·157 4·103 4·130	4·147
Isobutyl-benzol	167°·0	$d_4^t = 0{\cdot}88316 - 0{\cdot}000795\,t$ *t* — *d* gefunden — *d* berechnet 14°·3 — 0·87181 — — 16°·1 — 0·87036 — 0·87036 18°·2 — 0·86874 — 0·86869 20°·0 — 0·86726 — —	4·701 4·711 4·706	4·630
Cymol (aus Kampfer)	175°	$d_4^t = 0{\cdot}87271 - 0{\cdot}00078762\,t$ *t* — *d* gefunden — *d* berechnet 13°·7 — 0·86193 — — 16°·2 — 0·85992 — 0·85995 18°·2 — 0·85828 — 0·85838 20°·2 — 0·85680 — —	4·573 4·573 4·573	4·630

Es wäre für die beabsichtigte Untersuchung noch die wichtige Vorfrage zu lösen gewesen, in welcher Weise die Dielektrizitätskonstanten von der Temperatur und der Dichte abhängen, ob namentlich die Lorentzsche Beziehung, die für die Strahlen des sichtbaren Spektrums gilt, auch für die Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge zutrifft, ob also:

$$\frac{k-1}{k+2}\,\frac{1}{d}$$

eine von der Temperatur unabhängige Grösse ist. Diese Frage kann

nach den Untersuchungen von Lebedew[1]) über die Dielektrizitätskonstanten der Dämpfe einiger organischer Verbindungen, sowie von E. Cohn[2]) über die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei verschiedenen Temperaturen als endgültig zu gunsten der Lorentzschen Formel entschieden betrachtet werden.

Was die Wahl der Methode für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten anbelangt, so musste die genaue und elegante Methode von Schiller von vornherein ausgeschlossen werden, da die Beschaffung so grosser Quantitäten der für die Untersuchung in Aussicht genommenen Kohlenwasserstoffe, wie sie für die Messungen nach dieser Methode nötig sind, mit unverhältnismässigen Kosten verbunden gewesen wäre. Wir entschieden uns für die Silowsche Methode in der von Cohn und Arons[3]) vorgeschlagenen Modifikation, und zwar bedienten wir uns zweier kleiner Flüssigkeitselektrometer, die dem von Tereschin[4]) seinerzeit benutzten und beschriebenen nachgebaut waren. Das eine Quadrantenpaar, sowie die Nadeln der beiden Elektrometer waren dauernd zur Erde abgeleitet. Die beiden anderen Quadrantenpaare waren untereinander in leitender Verbindung und ausserdem mit dem einen Ende der Sekundärspirale eines Helmholtzschen Induktorium verbunden. Das zweite Ende der Sekundärspirale wurde gleichfalls durch Ableitung zur Erde dauernd auf dem Potential Null erhalten. Zur Unterbrechung des primären Stromes bedienten wir uns einer Stimmgabel mit Luftantrieb und Quecksilberkontakt. Dieselbe funktionierte ausserordentlich regelmässig, die Elektrometer stellten sich meist so ruhig ein, dass ein Beobachter die Ablesungen hätte ausführen können. Wir zogen nichtsdestoweniger zur Erzielung einer grösseren Genauigkeit die gleichzeitige Ablesung der beiden Elektrometer durch je einen Beobachter vor.

Die Kalibrierung der Elektrometer wurde in der Weise ausgeführt, dass das eine derselben auf konstantem Potential gehalten wurde, während man das andere durch Abzweigung von einem Stöpselrheostaten von Siemens und Halske mit bekannten Bruchteilen desselben Potentiales lud. Bei vollkommener Symmetrie der Instrumente sollte dann bekanntlich der Sinus des Ablenkungswinkels, wofür man bei kleineren Ablenkungen ohne Bedenken die Tangente desselben Winkels einsetzen kann, dem Quadrat der Potentialdifferenz proportional sein. Es ergab sich, dass diese Beziehung für unsere Elektrometer mit hinreichender

---

[1]) Wied. Ann. **44**, 288. 1891. [2]) Ibid. **45**, 370. 1892.
[3]) Ibid. **33**, 13. 1888. [4]) Ibid. **36**, 792. 1889.

Annäherung zutraf. Von den zahlreichen derartigen Kalibrierungen, die ausgeführt worden sind, mögen die folgenden zwei ohne Wahl herausgegriffenen angeführt werden:

Elektrometer I.

Potential	tg α	Verhältnis der Ausschläge gefunden	berechnet
1	0·033104	—	—
$^1/_2$	0·0082732	3·992	4·000
$^7/_{10}$	0·016071	2·060	2·041
$^8/_{10}$	0·021120	1·568	1·563

Elektrometer II.

Potential	tg α	Verhältnis der Ausschläge gefunden	berechnet
1	0·019151	—	—
$^1/_2$	0·0047871	4·0005	4·0000
$^7/_{10}$	0·0094264	2·0316	2·041
$^8/_{10}$	0·012405	1·5797	1·563

Die Messungen selber wurden nach folgendem Schema ausgeführt. Es wurden zunächst die beiden Elektrometer mit ein und derselben Normalflüssigkeit gefüllt und die Ausschläge bei verschiedenen Potentialdifferenzen, die man durch Einschaltung verschiedener Widerstände in den primären Stromkreis herstellte, ermittelt. Als Normalflüssigkeit wählten wir Metaxylol, da diese Verbindung in jeder Quantität im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten ist, und ausserdem eine Reihe gut übereinstimmender Werte für die Dielektrizitätskonstante dieses Kohlenwasserstoffes vorliegen. Zum Überfluss bestimmte der eine von uns in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Arons, der uns in allen Phasen dieser Untersuchung in dankenswertester Weise durch seinen wertvollen Rat unterstützte, noch einmal die Dielektrizitätskonstante des von C. A. F. Kahlbaum zu beziehenden Metaxyloles mit Hilfe der Schillerschen Methode. Es ergab sich

$$k = 2{\cdot}340 \text{ bei } 20^0{\cdot}2 \text{ also } \frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d} = 0{\cdot}3570.$$

Tereschin fand:

$$k = 2{\cdot}35 \text{ bei } 13^0{\cdot}5 \text{ also } \frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d} = 0{\cdot}3565.$$

Das Mittel dieser beiden Werte:

$$\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d} = 0{\cdot}3568$$

wurde der Berechnung der Dielektrizitätskonstante des Metaxyloles für die verschiedenen bei unseren Messungen herrschenden Temperaturen

zu Grunde gelegt. Gesetzt, die Temperatur betrüge t^0 und demnach die Dichte des Metaxyloles gemäss der oben angegebenen Interpolationsformel d_t, so ist die dieser Temperatur entsprechende Dielektrizitätskonstante gegeben durch die Beziehung

$$\frac{k_t - 1}{k_t + 2} = 0{\cdot}3568\, d_t \text{ oder } k_t = \frac{1 + 0{\cdot}7136\, d_t}{1 - 0{\cdot}3568\, d_t}.$$

Nachdem die Ablenkungen der beiden mit Metaxylol gefüllten Elektrometer ermittelt waren, wurde Elektrometer I entleert, einige Male mit absolutem Alkohol und absolutem Äther abgewaschen, durch Abblasen mittels eines Kautschukballons getrocknet, und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, während Elektrometer II konstant mit Metaxylol gefüllt blieb. Es wurden nun wieder die Ablenkungen der beiden Instrumente bei verschiedenen Potentialdifferenzen ermittelt und damit waren alle Elemente zur Berechnung der gesuchten Dielektrizitätskonstante gewonnen. Gesetzt, die Ablenkungen der beiden mit Xylol gefüllten Elektrometer hätten a_1 bezw. a_2 betragen, bei dem zweiten Versuche dagegen A_1 bezw. A_2, so ist:

$$k_x = k \frac{A_1}{A_2} \frac{a_2}{a_1},$$

wenn k_x die gesuchte, k die der herrschenden Temperatur entsprechende Dielektrizitätskonstante des Metaxyloles bezeichnet.

Die beiden Elektrometer waren mit Papphüllen umgeben, durch deren Deckel je ein in Zehntelgrade geteiltes Thermometer geführt war. Die Ablesung der Thermometer geschah gleichfalls mittels eines Fernrohres. Wie schon früher erwähnt wurde, stellten sich die Elektrometer in der Regel vollkommen ruhig ein. Nur bei der Untersuchung sehr flüchtiger Verbindungen ergaben sich Schwierigkeiten, da die Nadel infolge der fortwährenden Veränderungen der Oberfläche und der Stösse des aufsteigenden Dampfes gegen den Spiegel nie zur Ruhe kam. Dieser Übelstand liess sich meist durch Eintauchen des Elektrometergefässes in Eiswasser beseitigen.

Die Resultate der so ausgeführten Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In derselben bezeichnet:

t die bei der jeweiligen Beobachtungsreihe herrschende Temperatur.

d die dieser Temperatur entsprechende Dichte der untersuchten Substanz.

$\varphi = \frac{A_1}{A_2} \frac{a_2}{a_1}$ das korrigierte Verhältnis der Elektrometerausschläge.

k die der Temperatur t (wenn nicht eine andere Temperatur dabei notiert ist) entsprechende Dielektrizitätskonstante des Metaxyloles.

k_x die derselben Temperatur entsprechende Dielektrizitätskonstante der untersuchten Flüssigkeit.

$\frac{k_x - 1}{k_x + 2}\frac{1}{d}$ die Lorentzsche Konstante.

Tabelle II.

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2}\frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x-1}{k_x+2}\frac{1}{d}$
Hexan	13°·6	0·67007	0·79527			
			0·79130			
			0·79341			
			0·79375			
			0·78968			
			0·79268	2·3516	1·8641	0·3337
	11°·2	0·66767	0·77574	($t = 13°·6$)		
			0·78793			
			0·78818			
			0·79700			
			0·79587			
			0·78894	2·3494	1·8536	0·3318
				($t = 14°·7$)		0·3328
Oktan	13°·5	0·70870	0·81433			
			0·82653			
			0·82431			
			0·81932			
			0·81576			
			0·82005	2·3518	1·929	0·3337
	14°·0	0·70830	0·81314			
			0·81696			
			0·82705			
			0·83412			
			0·83108			
			0·82447	2·3509	1·9382	0·3363
						0·3350
Dekan	13°·5	0·72889	0·83666			
			0·83640			
			0·83833			
			0·83470			
			0·83750			
			0·83672	2·3518	1·967	0·3344
	14°·2	0·72837	0·83236			
			0·83152			
			0·83761			
			0·83958			
			0·83721			
			0·83566	2·3504	1·9641	0·3339
						0·3342

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2} \frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Amylen	0°	0·68313	0·92456			
			0·93209			
			0·93858			
			0·92080			
			0·93411			
			0·93003	2·3466 ($t = 16°·2$)	2·18 4	0·4138
	0°	0·68313	0·94145			
			0·93777			
			0·93504			
			0·94708			
			0·94058			
			0·94039	2·3466 ($t = 16°·2$)	2·2067	0·4199
	0°	0·68313	0·95101			
			0·94082			
			0·92606			
			0·94913			
			0·94569			
			0·94254	2·349 ($t = 15°$)	2·2139	0·4217
						0·4185
Oktylen	13°·6	0·72757	0·92912			
			0·92320			
			0·91131			
			0·90922			
			0·91821	2·3516	2·1592	0·3831
	11°·5	0·72930	0·92615			
			0·92367			
			0·93766			
			0·93330			
			0·93019	2·3557	2·1913	0·3897
						0·3864
Decylen	16°·7	0·77230	0·95363			
			0·95185			
			0·95758			
			0·95160			
			0·95367	2·3457	2·2370	0·3780
	16°·7	0·77230	0·95111			
			0·95804			
			0·94550			
			0·95598			
			0·95482			
			0·95309	2·3457	2·2356	0·3777
						0·3779
Benzol	14°·51	0·88500	0·95380	2·3500	2·2221	0·3271
			0·9331			
			0·9477			
			0·9478			
			0·9456			
			0·9456			

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2} \frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Benzol	5°·6	0·89451	0·9386			
			0·9372			
			0·9334			
			0·9326			
			0·9303			
			0·9344	2·3520	2·1977	0·3190
				(t = 13°·4)		
	7°·1	0·89291	0·94051			
			0·94025			
			0·93944			
			0·93711			
			0·93247			
			0·9380	2·353	2·2074	0·3214
				(t = 12°·7)		0·3225
Toluol	16°·33	0·86916	1·0077			
			1·0053			
			0·9980			
			1·0274			
			1·0096	2·3465	2·369	0·3605
	15°·6	0·86983	1·0148			
			1·0103			
			1·0083			
			1·0265			
			1·0250			
			1·0169	2·3478	2·3872	0·3634
	12°·4 [1]	0·87278	1·0033			
			1·0060			
			1·0080			
			1·0062			
			1·0061			
			1·0059	2·354	2·3678	0·3588
						0·3609
Äthylbenzol	14°·1	0·87494	1·0205			
			1·0336			
			1·0255			
			1·0254			
			1·0298			
			1·0269	2·3507	2·414	0·3661
	13°·5	0·87545	1·0221			
			1·0290			
			1·0256	2·352	2·412	0·3656
	15°·6	0·87367	1·0398			
			1·0373			
			1·0302			
			1·0308			
			1·0194			
			1·0315	2·3478	2·4218	0·3680
						0·3666

[1] Diese Verhältnisse beziehen sich auf eine zweite Probe von chemisch reinem Toluol, die wir der Güte des Herrn Dr. G. Krämer verdankten.

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2} \frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x-1}{k_x+2} \frac{1}{d}$
Ortho-Xylol	14°·1	0·88524	1·0887			
			1·1075			
			1·1003			
			1·1000			
			1·0988			
			1·0990 (mean)	2·3507	2·5834	0·3936
	13°·3	0·88584	1·1008			
			1·0938			
			1·1011			
			1·0926			
			1·0931			
			1·0963 (mean)	2·3522	2·5787	0·3892
	13°·5	0·88573	1·1123			
			1·0960			
			1·1043			
			1·1035			
			1·1052			
			1·1043 (mean)	2·3520	2·5972	0·3923
						0·3917 (Mittel)
Para-Xylol	19°	0·86216	0·9531			
			0·9562			
			0·9519			
			0·9449			
			0·9515 (mean)	2·3415	2·2276	0·3368
	17°	0·86388	0·9418			
			0·9479			
			0·9456			
			0·9465			
			0·9450			
			0·9455 (mean)	2·345	2·217	0·3341
	12°·8	0·86751	0·95982			
			0·95300			
			0·95235			
			0·95152			
			0·95417 (mean)	2·3532	2·2453	0·3381
						0·3363 (Mittel)
Propylbenzol	13°·2	0·86788	0·99945			
			0·99884			
			1·0094			
			1·0026 (mean)	2·3523	2·3584	0·3591
	14°·4	0·86691	1·0030			
			1·0021			
			0·9995			
			0·9992			
			0·9976			
			1·0003 (mean)	2·3501	2·3508	0·3581
						0·3586 (Mittel)

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2}\frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2}\frac{1}{d}$
Isopropylbenzol	15°·6	0·86593	1·0142			
			1·0148			
			1·0118			
			1·0110			
			1·0102			
			1·0124	2·3475	2·3766	0·3632
	16°·1	0·86552	1·0090			
			1·0030			
			1·0112			
			1·0157			
			1·0181			
			1·0114	2·3470	2·3736	0·3629
						0·3631
Mesitylen	13°·9	0·86540	0·97842			
			0·97912			
			0·97937			
			0·97746			
			0·97859	2·351	2·3007	0·3495
	14°·4	0·86501	0·97641			
			0·97760			
			0·97568			
			0·97848			
			0·97704	2·3501	2·2958	0·3487
						0·3491
Pseudokumol	17°·23	0·86746	1·0195			
			1·0153			
			1·0162			
			1·0180			
			1·0155			
			1·0169	2·3447	2·3843	0·3584
	13°·6	0·88377	1·0287			
			1·0235			
			1·0262			
			1·0320			
			1·0286			
			1·0278	2·352	2·417	0·3630
						0·3607
Isobutylbenzol	14°·1	0·87195	1·00000			
			0·99055			
			0·99522			
			0·99746			
			0·99837			
			0·99632	2·3507	2·3413	0·3543
	13°·5	0·87243	1·0055			
			1·0003			
			0·9954			
			0·9944			
			0·9965			
			0·9984	2·352	2·348	0·3554
						0·3549

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2} \frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Cymol	15°·58	0·86044	0·9501			
			0·9432			
			0·9528			
			0·9523			
			0·9519			
			0·9501	2·348	2·231	0·3381
	17°·24	0·85913	0·9570			
			0·9535			
			0·9521			
			0·9542			
			0·9561			
			0·9546	2·336	2·230	0·3385
						0·3383

Die Brechungsexponenten der angeführten Kohlenwasserstoffe wurden mit Hilfe eines ausgezeichneten Spektrometers von Hildebrand und Schramm in Freiberg nach der Methode der kleinsten Ablenkung für die drei Wasserstofflinien H_α, H_β, H_γ, sowie für gelbes Natriumlicht ermittelt. Das verwendete Hohlprisma war von Steinheil in München angefertigt worden; sein brechender Winkel betrug genau 60°.

In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet:

t die Temperatur der in dem Prisma enthaltenen Flüssigkeit.

d die dieser Temperatur entsprechende Dichte.

μ_α die der Linie H_α }
μ_β " " " H_β } entsprechenden Brechungsexponenten.
μ_γ " " " H_γ }
μ_D " " " D }

A }
B } die Konstanten der Cauchyschen Dispersionsformel

$$\mu = A + \frac{B}{\lambda^2}.$$

Tabelle III.

Name der Substanz	t	d	μ_α	μ_β	μ_γ	μ_D	A	B
Pentan	15°·7	0·62513	1·3581	1·3610	1·3645	1·3570	1·3476	0·3192
Hexan	14°·8	0·66447	1·3761	1·3825	1·3862	1·3780	1·3683	0·3376
Oktan	15°·1	0·70743	1·3987	1·4046	1·4097	1·4007	1·3902	0·3676
Dekan	14°·9	0·72784	1·4088	1·4160	1·4200	1·4108	1·4001	0·3743
Amylen	16°·4	0·66643	1·3857	1·3945	1·3997	1·3883	1·3750	0·4656
Hexylen	15°·2	0·68859	1·3965	1·4052	1·4093	1·3995	1·3866	0·4278
Oktylen	16°·0	0·72559	1·4137	1·4222	1·4274	1·4157	1·4030	0·4572
Decylen	17°·0	0·77207	1·4357	1·4447	1·4500	1·4385	1·4246	0·4780

Name der Substanz	t	d	μ_α	μ_β	μ_γ	μ_D	A	B
Benzol	16°·0	0·88341	1·4988	1·5156	1·5261	1·5038	1·4777	0·9106
Toluol	14°·7	0·87066	1·4944	1·5104	1·5203	1·4992	1·4743	0·8658
Äthylbenzol	14°·5	0·87460	1·4948	1·5102	1·5196	1·4994	1·4756	0·8287
o-Xylol	14°·1	0·88519	1·5040	1·5200	1·5300	1·5082	1·4838	0·8689
m-Xylol	15°·7	0·86875	1·4954	1·5112	1·5211	1·4996	1·4755	0·8596
p-Xylol	14°·7	0·86587	1·4943	1·5097	1·5200	1·4985	1·4744	0·8588
Propylbenzol	15°·7	0·86585	1·4891	1·5045	1·5134	1·4942	1·4703	0·8111
Isopropylbenzol	15°·1	0·86634	1·4900	1·5044	1·5134	1·4947	1·4718	0·7820
Mesitylen	14°·6	0·86486	1·4926	1·5073	1·5165	1·4966	1·4741	0·7992
Pseudokumol	14°·7	0·88289	1·5030	1·5184	1·5282	1·5072	1·4835	0·8388
Isobutylbenzol	14°·5	0·87163	1·4916	1·5056	1·5141	1·4957	1·4742	0·7518
Cymol	13°·7	0·86192	1·4886	1·5026	1·5111	1·4926	1·4712	0·7520

Vergleichen wir zunächst die Quadratwurzeln der Dielektrizitätskonstanten mit der bei der gleichen Temperatur ermittelten Konstante A der Cauchyschen Dispersionsformel:

	$\sqrt{k}$	A
Hexan	1·3608	1·3683
Oktan	1·3899	1·3902
Dekan	1·4015	1·4001
Amylen	1·4836	1·3750
Oktylen	1·4758	1·4030
Decylen	1·4764	1·4246
Benzol	1·4816	1·4777
Toluol	1·5410	1·4743
o-Xylol	1·6101	1·4838
m-Xylol	1·5322	1·4755
p-Xylol	1·4942	1·4744
Äthylbenzol	1·5543	1·4756
Propylbenzol	1·5333	1·4703
Isopropylbenzol	1·5417	1·4718
Mesitylen	1·5157	1·4741
Pseudokumol	1·5462	1·4835
Isobutylbenzol	1·5309	1·4742
Cymol	1·4948	1·4712

Während für die drei untersuchten Paraffine die Beziehung

$$\sqrt{k} = A$$

mit grosser Annäherung zutrifft, ergiebt sich für die ungesättigten, sowie für die aromatischen Kohlenwasserstoffe

$$\sqrt{k} > A.$$

Die besagten Substanzen zeigen also durchweg anormale Dispersion. Doch sind die beiden Werte $\sqrt{k}$ und A wenigstens von derselben Grössenordnung, so dass die Konstante A der zweigliedrigen Cauchyschen

Formel in erster Annäherung den Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen liefern würde.

Für die auf unendlich lange Wellen bezüglichen Molekularrefraktionen der untersuchten Paraffine ergeben sich folgende Werte:

	$M\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}$	Differenz
Hexan	28·62	
		$2 \times 4{\cdot}79$
Oktan	38·19	
		$2 \times 4{\cdot}64$
Dekan	47·46	
		Mittel 4·72

Es entspricht also der gleichen Zusammensetzungsdifferenz CH_2 eine gleiche Zunahme des molekularen Brechungsvermögens, und zwar weicht der mittlere Wert dieser Zunahme nicht wesentlich von dem ab, den man für die auf die rote Wasserstofflinie bezüglichen Molekularrefraktionen derselben Präparate erhält:

	$M\frac{\mu_\alpha^2-1}{\mu_\alpha^2-2}\frac{1}{d}$	Differenz
Pentan	25·297	
		4·407
Hexan	29·704	
		$2 \times 4{\cdot}624$
Oktan	38·952	
		$2 \times 4{\cdot}631$
Dekan	48·213	
		Mittel 4·554

Bezeichnen wir das auf unendlich lange Wellen bezügliche Refraktionsäquivalent des Kohlenstoffes mit α, das des Wasserstoffes mit β, so erhalten wir durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\alpha + 2\beta = 4{\cdot}72$$
$$6\alpha + 14\beta = 28{\cdot}62$$

in Bezug auf α und β:

$$\alpha = 4{\cdot}42;\ \beta = 0{\cdot}15.$$

Das dispersionsfreie Refraktionsäquivalent des Wasserstoffes würde sich also verschwindend klein ergeben. Die mit Hilfe dieser Refraktionsäquivalente berechneten Molekularrefraktionen für das Oktan und das Dekan sind

38·06 bez. 47·50,

stimmen also mit den thatsächlich beobachteten sehr angenähert überein.

Es sind jedoch die Resultate aller derartiger Rechnungen mit einiger Vorsicht aufzunehmen.

Berechnet man z. B. die auf rotes Wasserstofflicht bezüglichen Refraktionsäquivalente des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes durch

Auflösung der beiden Gleichungen:

$$a + 2b = 4{\cdot}554,$$
$$10a + 22b = 48{\cdot}213,$$

so ergiebt sich:

$$a = 1{\cdot}881; \quad b = 1{\cdot}337.$$

Diese Werte stimmen mit den von dem einen[1]) von uns vor zehn Jahren aus dem gesamten damals, ausschliesslich auf sauerstoffhaltige Verbindungen bezüglichen, vorliegenden Beobachtungsmaterial berechneten Mittelwerten $a = 2{\cdot}48; \; b = 1{\cdot}04$ absolut nicht überein, schliessen sich aber an unsere Beobachtungen nahe an:

$$M \frac{\mu_a^2 - 1}{\mu_a^2 + 2} \frac{1}{d}$$

	gefunden	berechnet
Pentan	25·297	25·449
Hexan	29·704	30·004
Oktan	38·952	39·114

Der Schluss, den man etwa ziehen könnte, dass dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen ein anderes Refraktionsäquivalent zuzuschreiben sei, als in den übrigen, bisher untersuchten Verbindungen, wäre ein irriger, schon aus dem einfachen Grunde, dass die Werte:

$$a = 2{\cdot}48; \quad b = 1{\cdot}04$$

unsere Beobachtungen gleichfalls mit ziemlicher Annäherung darstellen:

$$M \frac{\mu_a^2 - 1}{\mu_a^2 + 2} \frac{1}{d}$$

	gefunden	berechnet
Pentan	25·297	25·88
Hexan	29·704	29·44
Oktan	38·952	38·56
Dekan	48·213	47·68

Dass die von uns gefundenen Molekularrefraktionen nicht etwa durch Versuchsfehler entstellt sind, erhellt aus dem Umstand, dass der von Brühl für das molekulare Brechungsvermögen des Hexanes ermittelte Wert:

$$\mu_a = 1{\cdot}3734 \text{ bei } 20^0; \quad d_4^{20} = 0{\cdot}6603$$

$$M \frac{\mu_a^2 - 1}{\mu_a^2 + 2} \frac{1}{d} = 29{\cdot}703$$

sich in absoluter Übereinstimmung mit dem unsrigen befindet.

[1]) Landolt, Berichte der deutsch. chem. Ges. **15**, 1031, 1882.

Vergleicht man die auf unendlich lange Wellen bezüglichen Molekularrefraktionen der Olefine mit den unter Zugrundelegung der früher für α und β gefundenen Werte berechneten, so ergiebt sich:

$$M\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}$$

	gefunden	berechnet	Differenz
Amylen	29·30	23·60	5·70
Oktylen	43·28	37·76	5·52
Decylen	52·906	47·20	5·706

Es besteht also hier eine der bekannten von **Brühl** entdeckten Gesetzmässigkeit ähnliche Beziehung, dass die beobachtete Molekularrefraktion die mit Hilfe der Refraktionsäquivalente berechnete um einen konstanten Wert übersteigt, der aber für die Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge mehr als noch einmal so gross ist, wie für rotes Wasserstofflicht:

$$M\frac{\mu_a^2-1}{\mu_a^2+2}\frac{1}{d}$$

	gefunden	berechnet	Differenz
Amylen	24·654	22·775	1·879
Hexylen	29·344	27·330	2·010
Oktylen	38·546	36·440	2·106
Decylen	47·382	45·550	1·832

Ermittelt man für die drei angeführten Olefine die Zunahme der dispersionsfreien Molekularrefraktion, welche der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entspricht, so ergiebt sich:

	$M\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}$	Differenz
Amylen	29·30	
		3 × 4·66
Oktylen	43·28	
		2 × 4·82
Decylen	52·91	

Die besagte Differenz hat also denselben Wert wie für die gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Eine Ausnahme bildet das aus sekundärem Hexyljodid durch Einwirkung von alkoholischem Kali dargestellte Hexylen. Siedepunkt und Dichte stimmen mit den von früheren Experimentatoren für dieses Präparat angegebenen Werten, die Dampfdichte mit der aus dem Formelgewicht berechneten so vollständig überein, dass an der Reinheit unseres Präparates kaum ein berechtigter Zweifel obwalten konnte. Die Dielektrizitätskonstante jedoch ergab sich abnorm niedrig. Wir fanden:

Tabelle IV.

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2} \frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Hexylen	13°·6	0·69008	0·87921			
			0·87817			
			0·87022			
			0·86671			
			0·87358	2·3516	2·0543	0·3768
	13°·4	0·69026	0·87626			
			0·86730			
			0·86790			
			0·86098			
			0·86902			
			0·86829	2·3465 (t=16°·3)	2·0375	0·3723
						0·3743

und für das zweite nach derselben Methode dargestellte Präparat:

Tabelle V.

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2} \frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$
Hexylen	13°·1	0·69057	0·83486			
			0·83588			
			0·82612			
			0·82325			
			0·82356			
			0·82873	2·3441 (t=17°·5)	1·9427	0·3462
	14°·8	0·68896	0·84192			
			0·84745			
			0·84366			
			0·85158			
			0·84506			
			0·84613			
			0·83876	2·3397 (t=19°·9)	1·9768	0·3565
			0·84494			0·3514

Demnach würde das molekulare Brechungsvermögen:

31·44 für das erste,
29·91 für das zweite

Präparat, im Mittel also

30·68

betragen, während man den um etwa 10% grösseren Wert 34·04 hätte erwarten sollen. Die Wahrnehmung, dass der doppelte Wert sich der Reihe in ziemlich befriedigender Weise anschliessen würde, da:

20*

$$61{\cdot}36 - 52{\cdot}91 = 8{\cdot}45 = 2 \times 4{\cdot}23$$

ist, legte den Gedanken nahe, dass man es mit einem labilen Bihexylen zu thun habe, welches sich bei der Verdampfung spaltet, bei der Kondensation aber alsbald wieder zurückbildet. Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Molekulargewicht der vier Olefine mit Hilfe der Raoultschen Gefriermethode ermittelt, und zwar wählte man als Lösungsmittel Benzol, da dasselbe nach den von Beckmann bei seinen grundlegenden Untersuchungen gesammelten Erfahrungen die bestehenden Molekularaggregate am wenigsten dissociiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind:

	k	g	G	Δ	$M = 100k \frac{g}{\Delta G}$	Theorie
Amylen	53	0·3940	39·452	0·725	73·01	70
Hexylen	„	0·5140	37·2678	0·829	88·28	84
Oktylen	„	0·8578	45·7385	0·833	119·33	112
Decylen	„	0·4075	40·486	0·363	146·96	140

Die vier Kohlenwasserstoffe zeigen demnach alle die normale molekulare Gefrierpunktserniedrigung, wodurch die Existenz eines Bihexylenes, wie wir es oben annahmen, ziemlich unwahrscheinlich gemacht wird. Einen direkten Beweis gegen die Existenz des besagten Polymeren liefern diese Versuche allerdings auch nicht, insofern das Benzol möglicherweise doch schon dissociierend gewirkt hat. Unterschiede in der Konstitution, an die man denken könnte, bestehen nur zwischen dem Hexylen und dem Oktylen einerseits, dem Amylen und dem Decylen andererseits, kommen also nicht in Betracht, da sich das Oktylen der Reihe vollkommen einfügt.

Berechnet man ferner die Molekularrefraktion für die Benzolderivate, die durch Substitution eines Wasserstoffatomes im Benzolring durch einen Alkoholrest entstehen, so erhält man:

	$M \frac{k-1}{k+2} \frac{1}{d}$	Differenz
Benzol	25·16	
		8·04
Toluol	33·20	
		5·66
Äthylbenzol	38·86	
		4·17
Propylbenzol	43·03	

Hier ist es zunächst auffallend, dass die Substitution eines Wasserstoffatomes im Benzolkern durch Methyl eine bedeutend grössere Zunahme der Molekularrefraktion bedingt, als die gleiche Substitution in der Seitenkette: für die letztere ist die Differenz angenähert derjenigen gleich, die wir oben für die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe gefunden haben. Doch ist die Abweichung der Werte schon eine hinreichend

grosse, um Zweifel zu berechtigen, ob die für die Paraffine und die Olefine abgeleiteten Beziehungen ohne weiteres auf die Benzolabkömmlinge übertragen werden dürfen. Diese Zweifel werden noch dadurch erhöht, dass sich die Molekularrefraktion für die aromatischen Verbindungen als im hohen Grade konstitutiv erweist.

Die Entstehung des Isopropylbenzoles aus dem Äthylbenzol, sowie die des Isobutylbenzoles aus dem Propylbenzol sind ganz analoge Vorgänge, wie ein Blick auf die Formeln der betreffenden Verbindungen lehrt:

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_3 \text{ geht über in } C_6H_5 - CH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix},$$

$$C_6H_6 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \text{ geht über in } C_6H_5 - CH_2 - CH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}.$$

Es entspricht dann auch dieser Substitution eine gleiche Zunahme der Molekularrefraktion:

Isopropylbenzol	43·57	Isobutylbenzol	47·55
Athylbenzol	38·86	Propylbenzol	43·03
Differenz	4·71	Differenz	4·52

Ersetzen wir dagegen in dem Toluol ein weiteres Wasserstoffatom des Benzolkernes durch die Methylgruppe, so ergiebt sich eine wesentlich andere Zunahme der Molekularrefraktion, je nachdem die zweite Methylgruppe in die Ortho-, Meta- oder Parastellung zu der ersten, bereits vorhandenen tritt:

o-Xylol	41·52	*m*-Xylol	37·82	*p*-Xylol	35·65
Toluol	33·20	Toluol	33·20	Toluol	33·20
Differenz	8·32	Differenz	4·62	Differenz	2·45

Es machen sich, wie wir später sehen werden, auch für die auf das rote Wasserstofflicht bezüglichen Molekularrefraktionen kleine Unterschiede zwischen den stellungsisomeren Verbindungen geltend, dieselben accentuieren sich aber bei dem Vergleich der von der Dispersion freien Molekularrefraktionen ungleich schärfer. Auffallend ist, dass nur die in der Orthostellung eintretende zweite Methylgruppe angenähert dieselbe Zunahme der Molekularrefraktion bedingt, wie die erste bei dem Übergange des Benzoles in Toluol eintretende Methylgruppe. Dass die Zunahme der Molekularrefraktionen bei der Entstehung der drei isomeren Xylole aus Toluol angenähert Vielfache derselben Konstante sind, beruht wohl auf einem Zufall: wir legen darauf zunächst weiter kein Gewicht.

Wohl aber scheint es uns von Interesse zu sein, hervorzuheben, dass, so weit unser Beobachtungsmaterial reicht, Substitutionen bei gleicher relativer Stellung der Substituenten im Benzolring immer dieselbe Zunahme der Molekularrefraktion bedingen.

Das Propylbenzol geht in das aus Kampfer erhältliche Cymol durch Substitution eines Wasserstoffatomes in der Parastellung durch eine Methylgruppe über. Die Differenz der Molekularrefraktionen:

Cymol	45·33
Propylbenzol	43·03
Differenz	2·30

ist genau so gross wie die zwischen den Molekularrefraktionen von Paraxylol und Toluol.

Das Toluol geht durch Substitution der beiden in der Metastellung befindlichen Wasserstoffatome durch je eine Methylgruppe in das Mesitylen über. Da die Differenz der Molekularrefraktionen von Metaxylol und Toluol 4·62 beträgt, so sollte man für Mesitylen und Toluol die doppelte Differenz erwarten. Man erhält in der That:

Mesitylen	41·89
Toluol	33·20
Differenz	$8{\cdot}69 = 2 \times 4{\cdot}35$.

Hier, wo die drei Substituenten vollkommen symmetrisch angeordnet sind, tritt keine Komplikation infolge der wechselseitigen Beeinflussung derselben ein. Anders verhält sich die Sache dagegen bei dem Pseudokumol ($CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:3:4$). Wollte man die Molekularrefraktion dieses Kohlenwasserstoffes einfach auf dem Wege berechnen, dass man zu der des Toluoles die Zunahmen der Molekularrefraktion addiert, die dem Eintritt einer Methylgruppe in die Meta- und die Parastellung entspricht, so müsste man einen zu kleinen Wert erhalten, da die gegenseitige Beeinflussung der in der Orthostellung befindlichen Methylgruppen (3, 4) nicht berücksichtigt ist. Wohl aber könnte man annehmen, dass sich die Einwirkung der beiden Methylgruppen 1 und 4 auf die zwischen ihnen befindliche 3 differenziert, so dass wir also zu der Molekularrefraktion des Toluoles zu addieren hätten:

$$4{\cdot}49 + 2{\cdot}38 + (8{\cdot}32 - 4{\cdot}49) = 10{\cdot}70,$$

wenn wir für die Metastellung sowie für die Parastellung die Mittelwerte der oben abgeleiteten Zahlen einführen. Die Molekularrefraktion des Pseudokumoles müsste demnach 43·90 betragen, während in der That 43·28 gefunden wurde.

Wie dem nun aber auch sei, darüber kann kein Zweifel bestehen, dass der von J. W. Brühl für die Strahlen des sichtbaren Spektrums aufgestellte und verteidigte Satz, stellungsisomeren Verbindungen käme die gleiche Molekularrefraktion zu, für die dispersionsfreien Brechungsvermögen nicht mehr zutreffend ist, insofern sich ein ganz bedeutender und aller Wahrscheinlichkeit nach gesetzmässiger Einfluss der gegenseitigen Stellung der Substituenten geltend macht. Damit entfällt aber auch die Möglichkeit, durch einfaches Addieren der Vielfachen der betreffenden Refraktionsäquivalente die dispersionsfreien Molekularrefraktionen der betreffenden Verbindungen mit hinreichender Annäherung zu berechnen, oder aus dem Übereinstimmen, bezw. dem Nichtübereinstimmen der so berechneten Grössen mit dem beobachteten Schlüsse bezüglich der Konstitution der jeweilig untersuchten Verbindungen zu ziehen. Nach unserer Überzeugung können überhaupt alle derartige Additionsgesetze nie scharfe, sondern immer nur angenäherte sein, da die Verhältnisse in zwei scheinbar ganz analogen Verbindungen doch nie absolut dieselben sind. Es liefert denn auch die Geschichte der Wissenschaft mehr wie ein Beispiel dafür, dass zunächst für additiv gehaltene Eigenschaften bei fortschreitender Erweiterung des Beobachtungsmateriales, sowie bei geeigneter Verfeinerung der Bestimmungsmethoden sich als konstitutiv erwiesen.

Was die vielumstrittene Frage nach der Konstitution des Benzoles und seiner Abkömmlinge anbelangt, so bestätigen unsere für rotes Wasserstofflicht ausgeführten Messungen vollständig die von J. W. Brühl zu gunsten der Kekuléschen Formel gezogenen Schlüsse:

$$M \frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2} \frac{1}{d}$$

	gefunden	berechnet	Differenz
Benzol	25·916	19·308	3 × 2·203
Toluol	30·782	23·862	3 × 2·307
o-Xylol	36·050	28·416	3 × 2·545
m-Xylol	35·606	28·416	3 × 2·397
p-Xylol	35·575	28·416	3 × 2·386
Äthylbenzol	35·332	28·416	3 × 2·305
Propylbenzol	40·006	32·970	3 × 2·345
Isopropylbenzol	40·044	32·970	3 × 2·358
Mesitylen	40·295	32·970	3 × 2·442
Pseudokumol	40.178	32·970	3 × 2·403
Isobutylbenzol	44·467	37·524	3 × 2·314
Cymol	44·632	37·524	3 × 2·369

Allerdings ergeben sich auch hier schon zweierlei Bedenken. Die Molekularrefraktion erweist sich erstens als nicht rein additive, sondern unleugbar konstitutive Eigenschaft, insofern ihr für die isomeren Verbindungen nachweislich verschiedene Werte zukommen. Die Unterschiede sind freilich nicht so grosse wie für die auf unendlich lange Wellen bezüglichen Molekularrefraktionen, scheinen uns aber doch schon die Grenze der Versuchsfehler zu übersteigen. Andererseits ergiebt sich die Zunahme der Molekularrefraktion, die den drei im Benzolkern vorhandenen Äthylenbindungen zugeschrieben werden könnte, ausnahmslos grösser als die für die Olefine gefundene. Es ist dabei allerdings zu berücksichtigen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe ein bedeutend grösseres Dispersionsvermögen haben als die aliphatischen. Es beträgt z. B. für:

	$\frac{H_\gamma - H_\alpha}{d}$
Hexan	0·01520
Hexylen	0·01859
Benzol	0·03447

Die von verschiedenen Seiten geäusserte Vermutung, dass diese Abweichungen ausschliesslich oder doch wenigstens in erster Linie auf den störenden Einfluss der Dispersion zurückzuführen seien, lässt sich jetzt, wo wir die dispersionsfreien Brechungsexponenten kennen, auf ihre Stichhaltigkeit prüfen. Es müsste bei der Annahme von drei doppelten Kohlenstoffbindungen im Benzolkern das molekulare Brechungsvermögen des Benzoles betragen:

$$6 \times 4{\cdot}42 + 6 \times 0{\cdot}15 + 3 \times 5{\cdot}64 = 44{\cdot}34,$$

während in der That 25·16 gefunden wurde. Es wird also durch diesen Befund eher die Schlussfolgerung nahe gelegt, dass in dem Benzol keine Äthylenbindungen vorhanden sind. Wir fühlen uns bei dem durch diese ganze Untersuchung wachgerufenen Misstrauen gegen die Zulässigkeit derartiger Additionen zu diesem Schlusse nicht berechtigt, wohl aber zu dem, dass bei der Übertragung zahlenmässiger Beziehungen von einer Klasse von Verbindungen auf eine andere mit äusserster Vorsicht vorgegangen werden muss.

Die für die stellungsisomeren Kohlenwasserstoffe erhaltenen Molekularrefraktionen legen noch einen anderen nicht uninteressanten Schluss nahe. Es kann bei genauerer Betrachtung der Werte nicht entgehen, dass ausnahmslos der Verbindung vom symmetrischsten Bau der Molekel das kleinere molekulare Brechungsvermögen eigentümlich ist. Die oben mitgeteilten Zahlen liefern mehr wie einen Beweis für die Richtigkeit

dieser Behauptung. Vergleichen wir die Formeln der drei isomeren Xylole:

CH_3 CH_3 $\qquad$ CH_3 CH_3 $\qquad$ CH_3 CH_3

so liegt es auf der Hand, dass die Molekel der Paraverbindung die grösste Symmetrie aufweist: derselben kommt auch in der That die kleinste Molekularrefraktion zu. Ganz dasselbe ergiebt sich bei dem Vergleich des Mesitylen und des Pseudokumol, sowie des Cymol und Isobutylbenzoles.

Es schien uns von Interesse zu sein, an anderen Verbindungen zu prüfen, ob sich eine ähnliche Regelmässigkeit ergiebt. Wir untersuchten in dieser Richtung zunächst das Äthylenchlorid und das Äthylidenchlorid:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CH_3. \end{matrix}$$

Dem ersteren, als dem symmetrischer gebauten, müsste die kleinere Molekularrefraktion zukommen. Die Erfahrung hat diesen Schluss bestätigt, wie die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Daten erweisen:

Tabelle VI.

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2}\frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x-1}{k_x+2}\frac{1}{d}$
Äthylenchlorid (Siedepunkt 83°)	0°	1·28082 (nach Thorpe)	4·8056			
			4·8758			
			4·8473			
			4·8190			
			4·8007			
			4·8369			
			4·8186			
			4·8292	2·3431 ($t = 16°·3$)	11·315	0·6048
Äthylidenchlorid (Siedepunkt 57°·5)	0°	1·204 (nach Thorpe)	4·5482			
			4·6272			
			4·6542			
			4·5706			
			4·6755			
			4·6250			
			4·6853	2·3475 ($t = 15°·8$)	10·861	0·6368
			4·6266			

Zu ganz demselben Resultate führen die Messungen Tereschins für die Dielektrizitätskonstanten einiger isomerer Acetate und Formiate:

	T	k	$M \frac{k-1}{k+2} \frac{1}{d}$
Äthylformiat	14°·0	9·1	58·50
Methylacetat	14°·0	7·75	54·59
Isobutylformiat	13°·5	8·4	82·27
Propylacetat	13°·0	6·3	73·11
Amylformiat	15°·0	7·7	91·70
Isobutylacetat	14°·5	5·8	81·59

Wir haben gleichfalls für einige dieser Ester die Dielektrizitätskonstanten durch Vergleichung mit reinem Amylalkohol ermittelt und sind zu demselben Resultat geführt worden.

Tabelle VII.

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2} \frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x-1}{k_x+2} \frac{1}{d}$
Methylacetat (Siedep. 55·°75)	0°	0·95448	0·48983 0·48993 0·49745 0·49223 0·49373 0·49795 0·49508			
			0·49517	16·190 (t = 19°·5)	8·0165	0·73386
Äthylacetat (Siedep. 76°·9)	0°	0·92496	0·42010 0·42294 0·41214 0·41536 0·41094 0·41212 0·41527			
			0·41555	16·215 (t = 19°·1)	6·7381	0·70994
Propylacetat (Siedep. 100°)	0°	0·90505	0·41516 0·41194 0·42263 0·41673 0·42285 0·41666 0·41298			
			0·41699	15·921 (t = 23°·1)	6·639	0·72122

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2} \frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x-1}{k_x+2} \frac{1}{d}$
Isobutylacetat (Siedep. 115°·75)	23°·7	0·86557	0·34840 0·34952 0·34597 0·34963 0·34245 0·34885 0·35362 0·34835	15·853	5·6808	0·70406
Amylacetat (Siedep. 140°·6)	23°·7	0·86661	0·31802 0·31813 0·32089 0·32246 0·32305 0·31740 0·31861 0·31979	15·853	5·0695	0·66424
Äthylformiat (Siedep. 53°·9)	8°·1	0·93053	3·8722 3·8777 3·8597 3·8651 3·8806 3·8731	Metaxylol 2·3500 (t = 14°·5)	9·102	0·7843
Propylformiat (Siedep. 81°·25)	0°	0·90986	0·56842 0·56929 0·56157 0·56581 0·56795 0·55935 0·57176 0·56631	15·921 (t = 23°·1)	9·0163	0·7998
Isobutylformiat (Siedep. 97°)	22°·9	0·87230	0·46528 0·45422 0·45410 0·45050 0·46056 0·45977 0·45741	15·916	7·2801	0·7758

Demnach betragen die Molekularrefraktionen der isomeren Ester:

	$M \frac{k-1}{k+2} \frac{1}{d}$
Äthylformiat	58·04
Methylacetat	54·306
Propylformiat	70·381
Äthylacetat	62·476
Isobutylformiat	79·131
Propylacetat	73·567

Es ergiebt sich also ausnahmslos, dass den Acetaten, deren Molekel symmetrischer ist, als die der isomeren Formiate, das kleinere molekulare Brechungsvermögen zukommt.

Wir haben endlich im Anschluss an die bisher besprochenen Messungen die Dielektrizitätskonstanten einiger Alkohole durch Vergleichung mit Metaxylol ermittelt. Es ergab sich:

Tabelle VIII.

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2} \frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x-1}{k_x+2} \frac{1}{d}$
Methylalkohol (Siedep. 65°)	5°·7	0·80553	15·041			
			15·263			
			14·755			
			14·418			
			14·480			
			14·791	2·352	34·783	1·1402
	5°·2	0·8060	15·269	(t = 13°·6)		
			15·186			
			15·302			
			15·327			
			15·322			
			15·281	2·352	35·945	1·1426
				(t = 13°·2)		1·1414
Äthylalkohol (Siedep. 78°·1)	13°·2	0·79684	11·340			
			11·301			
			11·308			
			11·164			
			10·904			
			11·203	2·349	26·313	1·1220
	9°	0·80043	11·125	(t = 15°·2)		
			11·562			
			11·043			
			11·435			
			11·551			
			11·343	2·352	26·674	1·1186
				(t = 13°·6)		1·1203
Propylalkohol (Siedep. 96·1)	15°·4	0·80935	9·3738			
			9·5385			
			9·6050			
			9·5470			
			9·4288			
			9·4986	2·348	22·305	1·0830
	7°·5	0·81568	9·5621			
			9·5784			
			9·6475			
			9·7406			
			9·7947			
			9·6246	2·352	22·640	1·0767
				(t = 13°·2)		1·0799

Name der Substanz	t	d	$\varphi = \frac{A_1}{A_2} \frac{a_2}{a_1}$	k	k_x	$\frac{k_x-1}{k_x+2} \frac{1}{d}$
Isobutylalkohol (Siedep. 107°·25)	15°·5	0·80605	7·9281			
			7·8874			
			7·9399			
			7·9442			
			7·9249	2·348	18·608	1·0600
	13°	0·80791	8·1544			
			8·0087			
			8·0403			
			7·9237			
			7·9666			
			8·0188	2·353	18·87	1·0598
						1·0599
Amylalkohol (Siedep. 131°)	14°·5	0·81579	7·0962			
			7·0993			
			7·0713			
			7·1145			
			7·0846			
			7·0932	2·3500	16·67	1·0288
	13°	0·81687	7·2257			
			7·1243			
			6·9833			
			7·0660			
			7·0381			
			7·0875	2·353	16·676	1·0275
						1·0282

Für die Brechungsexponenten derselben Präparate wurden die folgenden Werte erhalten:

Tabelle IX.

Name der Substanz	t	d	μ_α	μ_β	μ_γ	μ_D	A	B
Methylalkohol	17°·4	0·79451	1·3281	1·3335	1·3365	1·3297	1·3216	0·2808
Äthylalkohol	17°·5	0·80197	1·3601	1·3663	1·3697	1·3619	1·3527	0·3191
Propylalkohol	17°·8	0·80742	1·3842	1·3908	1·3945	1·3861	1·3762	0·3442
Isobutylalkohol	17°·5	0·80457	1·3948	1·4016	1·4055	1·3968	1·3865	0·3580
Amylalkohol	17°·8	0·81340	1·4064	1·4135	1·4176	1·4084	1·3978	0·3723

Die Alkohole zeigen die Erscheinung der anormalen Dispersion in ganz hervorragendem Masse, wie aus der folgenden Vergleichung der Werte von $\sqrt{k}$ mit der Konstante A der Cauchyschen Dispersionsformel für gleiche Temperaturen hervorgeht:

	$\sqrt{k}$	A
Methylalkohol	5·496	1·3216
Äthyalkohol	5·248	1·3527
Propylalkohol	4·629	1·3762
Isobutylalkohol	4·287	1·3865
Isoamylalkohol	4·041	1·3978

Diese Reihe zeigt, zu wie illusorischen Resultaten für die dispersionsfreien Brechungsexponenten die Cauchysche Formel führen kann. Nicht allein übersteigen die Werte von $\sqrt{k}$ die von A nahezu um das vierfache, sondern während die ersteren mit steigendem Molekulargewicht fallen, nehmen die letzteren mit steigendem Molekulargewicht zu.

Die dispersionsfreien molekularen Brechungsvermögen der untersuchten Alkohole betragen:

	$M\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}$	Differenz
Methylalkohol	36·53	
		3 × 5·00
Äthylalkohol	51·53	
		3 × 4·42
Propylalkohol	64·79	
		3 × 4·55
Isobutylalkohol	73·43	
		3 × 4·02
Isoamylalkohol	90·48	

während sich für die auf die rote Wasserstofflinie bezüglichen Molekularrefraktionen die folgenden Werte ergeben

	$M\frac{\mu_\alpha^2-1}{\mu_\alpha^2+2}\frac{1}{d}$	Differenz
Methylalkohol	8·173	
		4·490
Äthylalkohol	12·663	
		4·720
Propylalkohol	17·383	
		4·657
Isobutylalkohol	22·040	
		4·558
Isoamylalkohol	26·598	

Während sich also bei den zuletzt angeführten Molekularrefraktionen für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 derselbe Wert ergiebt, wie für die Kohlenwasserstoffe, stellt sich diese Differenz dreimal so gross heraus, wenn man die auf unendlich lange Wellen bezüglichen Molekularrefraktionen untersucht.

Dieser auf den ersten Blick befremdende Befund erhält eine Bedeutung von Interesse, wenn man sich auf den Boden der Mosotti-Clausiusschen Theorie über die Konstitution der Dielektrika stellt. Denkt man sich im Sinne dieser Theorie die Dielektrika bestehend aus kugelförmigen leitenden Partikeln, die in ein nicht leitendes Medium eingebettet sind, so würde der Ausdruck:

$$M\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}$$

den Bruchteil des Molekularvolumens geben, der wirklich von Materie ausgefüllt ist, also das eigentliche Molekularvolumen. Freilich muss man manche missliche Hypothese bei dieser Deutung der fraglichen

Formel in Kauf nehmen. Zunächst die von der kugelförmigen Gestalt der Molekeln. Einer Umrechnung der Formel auf anders gestellte Molekeln würden bedeutende, wenn auch überwindbare rechnerische Schwierigkeiten entgegenstehen, da man schon bei der nächst einfachen Voraussetzung, dass die Molekeln die Gestalt von Rotationsellipsoiden haben, auf die Lage derselben, als für ihre Polarisation belangreich, Rücksicht nehmen müsste. Der theoretische Vorteil, den diese modifizierte Formel bieten würde, wäre aber ein minimaler, da die beiden anderen unserer Deutung zu Grunde liegenden Annahmen, dass die Dielektrizitätskonstante der leitenden Partikeln unendlich gross, die der nicht leitenden Materie dagegen, in die sie eingebettet sind, gleich 1 ist, auch unbeweisbar, die erstere nach den neueren Erfahrungen gewiss nicht zutreffend ist. Es erscheint daher geratener, vorläufig als erste Annäherung bei der einfachen Voraussetzung von Clausius und Mosotti stehen zu bleiben.

Danach würden alle Schlüsse, die wir früher bezüglich des dispersionsfreien molekularen Brechungsvermögens gezogen haben, auch für das Molekularvolumen gelten. Der Befund für die Alkohole würde im Lichte der Mosotti-Clausiusschen Theorie so zu deuten sein, dass die die flüssigen Alkohole konstituierenden Molekularaggregate aus dreimal so vielen einfachen Molekeln bestehen, als die Molekularaggregate in den flüssigen Kohlenwasserstoffen. Dieses Ergebnis deckt sich in der erwünschtesten Weise mit den Schlüssen, die Eötvös aus den Kapillaritätskonstanten, Beckmann aus der Gefrierpunktserniedrigung der Alkohole in Benzollösungen gezogen hat. Der zuletzt genannte Forscher hat ferner gezeigt, dass in sehr verdünnten Lösungen auch die Alkohole eine vollkommen normale molekulare Gefrierpunktserniedrigung zeigen. Die in neuester Zeit von Bouty[1]) ausgeführten Messungen über die Dielektrizitätskonstante einer verdünnten Auflösung von Alkohol in Benzol stehen damit in einer gewissen Übereinstimmung: es ergab sich für die Dielektrizitätskonstante des gelösten Alkoholes der Wert 8, also angenähert der dritte Teil unseres Wertes.

Für die Ester ergeben sich — offenbar wegen der geringen Beständigkeit dieser Verbindungen — keine einfachen Beziehungen. Die Molekularvolumina der Acetate betragen nach unseren mit Tereschins Resultaten gut übereinstimmenden Messungen:

---

[1]) Compt. rend. **114**, 1421. 1892.

	$M\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}$	Differenz
Methylacetat	54·306	
		8·170
Äthylacetat	62·476	
		11·088
Propylacetat	73·564	
		8·107
Isobutylacetat	81·671	
		4·681
Amylacetat	86·352	

Während also für die beiden zuletzt angeführten Verbindungen die der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entsprechende Zunahme des Molekularvolumens angenähert denselben Wert hat, wie für die Kohlenwasserstoffe, ergiebt sich für die Acetate des Methyl-, Äthyl- und Propylalkoholes angenähert der doppelte Wert.

Von einer weiteren Diskussion der für die Molekularvolumina erhaltenen Werte glauben wir wegen ihres hypothetischen Charakters vorläufig Abstand nehmen zu sollen. Wir hoffen darauf in einem anderen Zusammenhange zurückzukommen.

Berlin, II. chem. Institut der Universität, Juli 1892.

Über die Messung kleiner Dissociationsgrade.

Von

J. E. Trevor.

(Mit 4 Textfiguren.)

§ 1. Zweck der Untersuchung.

Dadurch, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Rohrzuckerinversion durch Säuren sehr schnell mit der Temperatur zunimmt, wird es möglich, bei höheren Temperaturen die Inversionsgeschwindigkeiten einer grossen Klasse wässriger Säurelösungen zu messen, nämlich derjenigen, welche zu schwach sind, um bei gewöhnlicher Temperatur eine messbare Wirkung hervorzubringen. Es werden in dieser Weise viele interessante Fragen der experimentellen Forschung zugänglich gemacht, und ich will im folgenden die Ergebnisse mitteilen, welche durch ein Studium der Inversionsgeschwindigkeiten derartiger Lösungen von Säuren und sauren Salzen bei 100° C. erhalten worden sind.

Der Hauptzweck ist der, eine Kenntnis der elektrolytischen Dissociation des Wasserstoffs in wässrigen Lösungen saurer Natriumsalze zu erlangen. Dieser Dissociationsgrad ist aus den elektrischen Leitfähigkeiten der Lösungen, wie im Falle binärer Elektrolyte, nicht direkt bestimmbar, da in diesen Fällen der ternären Elektrolyte es sehr schwierig ist, die Anteile, welche die vier verschiedenen Ionen $\overset{+}{Na}$, $\overset{+}{H}$, $\overset{--}{R}$ und $\overset{-}{HR}$, mit ihren entsprechend verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten, an der gesamten Leitfähigkeit nehmen, voneinander zu sondern. An eine genügend genaue Bestimmung der Wasserstoffdissociation der sauren Salze durch diese Methode ist deshalb nicht zu denken. Die Konzentration der Wasserstoffionen kann jedoch direkt bestimmt werden, indem man sich deren charakteristischen und merkwürdigen Fähigkeit bedient, katalytische Wirkungen auszuüben. Es kann behauptet werden, dass jedes chemische System, welches fähig ist, eine stabilere Gleichgewichtslage anzunehmen, bei diesem Übergange durch die Gegenwart der Wasser-

stoffionen beschleunigt wird, wie z. B. die Umwandlung der Maleïn- in die Fumarsäure bei Gegenwart freier Säuren[1]). Einige derartige Reaktionen, unter denen die Rohrzuckerinversion eine hervorragende Stellung einnimmt, brauchen das Vorhandensein der Wasserstoffionen, d. h. freier Säuren, um überhaupt hervorgerufen zu werden, und gehen vor sich mit einer der Konzentration dieser Ionen proportionalen Geschwindigkeit. Da andere Ionen diesen Effekt nicht hervorbringen, haben wir in der Inversionsgeschwindigkeit ein Mittel, in dem Gemenge der verschiedenartigen Ionen der Lösung eines sauren Salzes die Konzentration des dissociierten Wasserstoffs, und somit seine prozentische Dissociation, direkt zu messen, ebenso wie schon in einer ähnlichen Angelegenheit von Arrhenius[2]) gethan worden ist.

Dass diese zwischen Ionenkonzentration und Inversionsgeschwindigkeit bestehende Proportionalität keine ganz strenge ist, wird später in Betracht gezogen werden; als gute Annäherung ist sie jedenfalls vollkommen zureichend für den vorliegenden Zweck.

Man hat bisher, um geringe Dissociationen quantitativ zu untersuchen, nur eine einzige Methode, die der Leitfähigkeitsbestimmung, in Anwendung gebracht. Zu diesem Zweck hat sich nun auch weiter die Methode der Rohrzuckerinversion bei 100° ganz gut verwerten lassen. Die kleinste molekulare Dissociation, welche ich dadurch praktisch ermitteln konnte, war 0·03 Prozent, die elektrolytische Dissociation des Wasserstoffs im sauren Natriumsuberat bei einer Verdünnung von einer g-Molekel in 32 Litern. Den kleinsten Wert, welchen man bisher vermittelst der Leitfähigkeit gemessen hat, und doch dabei eine irgendwie befriedigende Dissociationskonstante bekommen, ist 0·04, für *p*-Kresol bei einer Verdünnung von 14·4 Litern[3]). Es haben also alle beide Methoden so ziemlich dieselbe untere Grenze, der Vorteil der Inversionsmethode liegt darin, dass sie sich in gewissen wichtigen Fällen gut bewährt, wo die andere ihren Dienst ganz versagt, wie namentlich bei den wässrigen Lösungen der sauren Salze. Hier hat sich die Methode als sehr wertvoll erwiesen, denn dadurch habe ich Bestimmungen von Dissociationsgraden der Wasserstoffionen ausgeführt, welche zu geringfügig waren, um durch irgend eine andere bekannte experimentelle Messmethode zugänglich zu sein.

---

[1]) **Skraup**, Wiener Monatshefte **11**, 323. 1890; vergl. Ref. Diese Zeitschrift **6**, 366.

[2]) **Arrhenius**, Diese Zeitschrift **5**, 2. 1890; vergl. auch Ref. Wied. Ann. Beiblätt. **15**, 3. 1891.

[3]) **Bader**, Diese Zeitschr. **6**, 293. 1890.

§ 2. Die experimentelle Methode.

Nach dem bekannten Massenwirkungsgesetz ist die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion, in jedem Moment, der Konzentration der wirkenden Säure, sowie der zur selben Zeit vorhandenen Rohrzuckermenge direkt proportional[1]); d. h.

$$\frac{dx}{dt} = c \,.\, a \,.\, (b - x)\,[2]), \qquad (1)$$

wo a die molekulare Konzentration der Säure bedeutet, b die gesamte Zuckermenge zu Anfang, dx den in einem Zeitelement dt invertierten Anteil und c die Proportionalitätskonstante. Wir haben demnach:

$$\int \frac{dx}{(b-x)} = \int_0^t c \,.\, a \,.\, dt,$$

$$-\log(b-x) = c \,.\, a \,.\, t + \text{konst.} \qquad (2)$$

Für $t = 0$ ist $b - x = b$ und die Gleichung giebt $-\log b = \text{konst.}$, welches, von (2) abgezogen, giebt:

$$\log \frac{b}{(b-x)} = c \,.\, a \,.\, t, \text{ oder } \frac{\log \frac{b}{(b-x)}}{at} = c, \qquad (3)$$

worin c die Inversionskonstante ist, der Geschwindigkeit und daher der Dissociation proportional, und konstant für eine jede Säure bei konstanter Konzentration. Der Einfachheit halber werden bei allen Berechnungen Briggsche statt der natürlichen Logarithmen benutzt. Die experimentelle Bestimmung obiger Konstante liefert das Fundament für alle folgende Betrachtungen.

Da die Messung der Inversionsgeschwindigkeiten bei 100° einige Schwierigkeiten darbietet, werde ich die von mir zu diesem Zwecke gebrauchte Anordnung ziemlich eingehend beschreiben. Die unmittelbare Inversion der Zuckerlösung wurde in schwer schmelzbaren, aus Kaliglas verfertigten Probierröhrchen vorgenommen, deren Inhalt ca. 25 ccm war. Sie waren mit Gummistopfen und kurzen Glaskapillaren verschlossen und in ein Dampfbad bei der konstanten Temperatur 100° eingesetzt. Das Bad wurde mit einer grossen Mariotteschen Flasche, die als Vor-

---

[1]) Wilhelmy, Pogg. **81**, 413. 1850; auch Ostwalds Klassiker No. 29; vgl. Ostwald, Journ. f. pr. Ch. (2) **29**, 391. 1884.

[2]) Strenger haben wir $-\frac{dx}{dt} = c.a.(b-x)$, woraus $\log \frac{b}{(b-x)} : at = -c$, indem die negative Konstante die negative Geschwindigkeit charakterisiert, denn es nimmt x thatsächlich ab und dx ist daher negativ. Die Reaktion wird jedoch im entgegengesetzten Sinne betrachtet, um die Konstante positiv zu erhalten.

ratsflasche diente und das Wasser im Bade bei einem konstanten Niveau hielt, in Verbindung gesetzt. Es wurde das Wasser oft erneuert, um einen konstanten Siedepunkt zu erhalten. Das Bad hielt sieben Röhrchen, unter Umständen könnte es mit Vorteil eine grössere Kapazität besitzen; die Anordnung ist in beistehender Figur 1 abgebildet. Wenn man sich nicht eines besonders widerstandsfähigen Glases bedient, werden sich bei dieser Temperatur genügende Mengen Alkali auflösen, um auf die durch verdünnte Säuren hervorgebrachte Inversion sehr störend einzuwirken. Zu Anfang müssten die Röhrchen mit Wasserdampf einige Zeit behandelt werden, um das Alkali der Oberfläche nach Möglichkeit zu entfernen. Vor einer jeden Versuchsreihe muss man sie sorgfältig waschen, mit destilliertem Wasser ausspülen und im Bade bei 100° trocknen. Röhrchen aus gutem Glase verfertigt und wie oben behandelt, werden sicher nicht durch Auflösen die Resultate merklich beeinflussen, wie gleichzeitige Versuche in Silberröhren gelehrt haben.

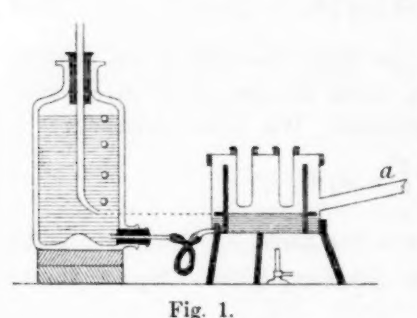


Fig. 1.
100° Dampfbad, *a* Luftkühler

Jedes Rohr enthielt 10 ccm Zuckerlösung nebst einem gleichen Volum der zu untersuchenden Säurelösung, und wurde nach beendigter Erhitzung sofort in einen grossen Thermostaten bei 20° zur Abkühlung eingesetzt. Nach 15 Minuten war die Temperatur konstant geworden, und man konnte polarisieren. In den meisten Fällen (saure Salze) konnten die Lösungen stundenlang bei 20° stehen bleiben, ohne weiter messbar zu invertieren. Stärkere Säuren, wie z. B. die Bernsteinsäure, mussten nach kurzer Zeit gemessen werden, starke Säuren wurden mit einem Kubikcentimeter einer sehr konzentrierten Natriumacetatlösung versetzt, wodurch nicht dissociierte Essigsäure entstand, weitere Inversion verhindernd, bis die Messungen gemacht werden konnten. Die entsprechende Korrektion wegen Volumzunahme wurde angebracht durch Multiplizieren der Ablesung mit 21/20.

Den Rohrzuckergehalt der Lösungen vor und nach der Inversion ermittelte man durch Ablesung der Polarisation des Natriumlichtes mittelst eines Halbschattenapparates, dessen Rohr 23·5 cm lang war und worin die meisten Bestimmungen gemacht wurden. Die Temperatur dieses die Lösung enthaltenden Rohres erhielt man innerhalb 0·1°, kon-

stant bei 20°, indem Wasser vom Thermostaten einen umgebenden Mantel durchfloss. Nach Landolt[1]) besitzt eine Rohrzuckerlösung von Rechtsdrehung 100°00, eine entsprechende Linksdrehung L von 44°16 $- 0{\cdot}506\, t$, wenn sie ganz invertiert ist; es hat also bei 20° eine beliebige Zuckerlösung von Rechtsdrehung R eine der vollständigen Inversion entsprechende Linksdrehung von

$$100 : R = 34{\cdot}04 : L$$

und $R + L = b$ ist die Gasamtzuckermenge in Gleichung (1).

Der Beobachtungsfehler beim Ablesen ist sehr klein und kann keinesfalls 3′ überschritten haben, gewöhnlich war sie auf eine Minute genau. Der experimentelle Fehler ist jedoch weit grösser, erstens wegen der möglichen teilweisen Neutralisation der sehr verdünnten Säurelösungen, zweitens wegen des Einflusses möglicher Mineralbestandteile (Aschengehalt) des benutzten Zuckers und drittens wegen der unvermeidlichen Temperaturschwankungen. Die Verschiedenheiten, die aus ungleichförmigem Pipettieren der Lösungen entstand, waren in allen Fällen weniger als 1′, also unmessbar. Die Temperatur des Bades schwankte freilich mit dem veränderlichen Atmosphärendrucke, doch betrugen die dadurch hervorgebrachten Änderungen in der Konstante nur wenige Prozente, für die maximalen Schwankungen 744—762 mm, und die entsprechende Korrektion war demnach ausser Betracht gelassen. Dies geschah um so eher, da der Barometerstand oft unregelmässig im Laufe eines einzigen Versuches variierte. Der Hauptfehler bei der Bestimmung der endgültigen Zahlen für die Dissociationsgrade ist ohne Zweifel durch den schon vorher erwähnten Mangel an genauer Proportionalität zwischen Dissociationsgrad und Inversionsgeschwindigkeit bedingt, welche Abweichung wahrscheinlich durch den noch unbekannten Einfluss der vorhandenen Nichtelektrolyten Rohrzucker auf die Dissociation hervorgerufen wird.

Beim Herstellen der Zuckerlösung verwendete ich den besten käuflichen Hutzucker, der reinste Rohrzucker wahrscheinlich, welchen man in grösseren Quantitäten bekommen kann. Die meisten Versuche wurden mit einer ca. 13-prozentigen Lösung angestellt, d. h. ca. 7-prozentig für die wirkliche Inversion, da sie mit einem gleichen Volum der Säurelösung zusammengebracht wurde. Sie wurde immer derart bereitet, dass man den pulverisierten Zucker in sehr reinem, heissem, destilliertem Wasser auflöste, kochen liess, um vollständig zu sterilisieren, ein wenig

[1]) Landolt, Drehungsvermögen, S. 179. 1879.

Kampfer und Naphtalin als Antiseptikum zusetzte[1]), und in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel filtrirte, welche sodann in der Kälte aufbewahrt wurde. Eine solche Zuckerlösung bleibt mehrere Wochen klar.

Das für die Zucker- und Säurelösungen verwendete Wasser war ein sehr reines, destilliertes Wasser für Leitfähigkeitszwecke dargestellt; es besass eine spezifische Leitfähigkeit von 4×10^{-10} bis 2×10^{-10}. Die Leitfähigkeit des reinsten von Kohlrausch gemessenen Wassers war $1{\cdot}4 \times 10^{-10}$ bis $0{\cdot}9 \times 10^{-10}$ [2]).

Die untersuchten Säuren titrierte man mit verdünntem Barytwasser; sie wurden, wie bei Affinitätsbestimmungen üblich ist, in molekularen Lösungen angewandt, deren Verdünnungen mit den ganzen Potenzen von zwei zunahmen. Das mögliche Vorhandensein von Ammoniumkarbonat in dem destillierten Wasser stört wenig, obwohl es bei Leitfähigkeitsbestimmungen sehr lästig ist[3]), denn diese Substanz, wenn ihre Leitfähigkeit auch bedeutend ist, übt keine invertierende Wirkung aus.

Es müssten nun zunächst ein paar Vorfragen erledigt werden, bevor die eigentlichen Messungen unternommen werden könnten.

Nämlich:

1. Bewirkt das blosse Erhitzen der Zuckerlösung auf 100° eine Änderung deren Drehung? Um dies zu beantworten, erhitzte ich 20 ccm Zuckerlösung im Dampfbade während 80 Minuten. Nach der Abkühlung im Thermostaten bei 20° betrug die Drehung 15° 50′, die nicht erwärmte Lösung drehte 15° 51′, praktisch identisch. Also das blosse Erhitzen der Lösungen ändert die Drehung nicht.

2. Dauer der Abkühlung. Da einige der zu untersuchenden Lösungen so starke Säuren enthielten, dass die Drehungswinkel möglichst bald nach der Inversion untersucht werden mussten, wurde es nötig, die Zeitdauer zu bestimmen, die erforderlich ist, die Lösungen im Thermostaten von 100° bis auf 20° abzukühlen. 15 Minuten wurden ausreichend gefunden und die Konstanz der Drehung nach dieser Zeit sieht man aus den Zahlen:

Lösung					
Lösung	I.	Ursprünglich		bei 20°	15° 51′,
„	II.	Nach 15 Min.	Abkühlung	„	15° 51′,
„	III.	„ 20 „	„	„	15° 52′.

[1]) Ostwald, Journ. f. ph. Chem. (2) **31**, 308. 1885.
[2]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 170. 1885.
[3]) Ostwald, Journ. f. pr. Chem. (2) **31**, 441. 1885; vgl. auch Kohlrausch, l. c. 204.

3. Zeitkorrektion. Zu der Zeit, während welcher die Röhrchen, die die Lösungen enthalten, im Dampfbade stehen, muss eine Korrektion angebracht werden, wegen des langsameren Verlaufs der Reaktion, bis die Röhrchen die eigentliche Versuchstemperatur von 100° angenommen haben. Diese Zeitkorrektion wird bestimmt mit Hilfe der Gleichung (3) in der Form:

$$\frac{\log \frac{b}{(b-x)}}{t} = ac,$$

worin, bei konstanter Konzentration der Säure, ac eine Konstante ist. Indem man ein Röhrchen n successiven Abkühlungen unterwirft, während ein zweites nur einmal abgekühlt wird, werden die respektiven Zeitwerte $t_1 + n\Delta t$ und $t_2 + \Delta t$, wo Δt die Zeitkorrektion für eine einzige Abkühlung bedeutet. Wir können nun die zwei so erhaltenen Ausdrücke für ac einander gleich setzen und daraus Δt bestimmen. Wenn wir der Kürze halber für $\log \frac{b}{(b-x)}$, B schreiben, so haben wir:

$$\frac{B_1}{t_1 + n\Delta t} = \frac{B_2}{t_2 + \Delta t},$$

woraus

$$\Delta t = \frac{t_2 B_1 - t_1 B_2}{n B_2 - B_1}.$$

Eine Reihe Bestimmungen, mit verschiedenen Säuren und in verschiedenen Verdünnungen angesetzt, wird in Tabelle I angeführt.

Tabelle I. Zeitkorrektion.

Säure	R-Drehung des Zuckers	b	n	t_1	R-Drehung am Schluss	t_2	R-Drehung einmal gekühlt	Zeitkorrektion
$\frac{N}{50}$ Milchsäure	16·18°	21·69°	5	5×10 Min.	0·58°	45 Min.	0·58°	— 1·25 Min.
„ „	16·26°	21·79°	5	5×10 „	0·40°	45 „	1·12°	— 1·28 „
„ „	16·23°	21·75°	4	4×10 „	0·95°	36 „	1·03°	— 1·22 „
ca. $\frac{N}{64}$ Essigsäure	15·58°	20·88°	5	5×10 „	7·58°	45 „	7·58°	— 1·25 „

Mittelwert — 1·25 Min.

Die beim Erwärmen des Röhrchens auf 100° verursachte Verzögerung der Reaktion ist demnach gleich der in 1¼ Minute bei 100° bewirkten Inversion, und es muss diese Zahl vom gesamten Zeitintervall eines jeden Versuches abgezogen werden.

4. Verhalten einer flüchtigen Säure. Man muss untersuchen, ob die Flüchtigkeit einer Säure, wie z. B. der Essigsäure, in verdünnter Lösung eine merkliche Änderung ihrer Konzentration und demnach eine mit zunehmender Zeit abnehmende Geschwindigkeitskonstante bedingt. Tabelle II stellt die Resultate einer Versuchsreihe mit ca. $\frac{N}{128}$ Essigsäure dar, die Zeit variiert dabei von 20 bis 80 Minuten. Wie man sieht, hat die Flüchtigkeit der Säure keinen Einfluss auf die Reaktionskonstante.

Hier, wie in allen folgenden Tabellen, wird die Rechtsdrehung der ursprünglichen Zuckerlösung nach Verdünnung mit einem gleichen Volum Wasser mit R bezeichnet; die entsprechende Linksdrehung für vollständige Inversion mit L und die Summe beider, wie schon vorher, mit b. w ist der nach beendigter Inversion abgelesene Drehungswinkel. Der Vollständigkeit halber ist der Barometerstand hinzugesetzt. Die Zeit wird immer in Minuten ausgedrückt und ist sicher auf wenige Sekunden genau.

Tabelle II. ca. $\frac{N}{128}$ Essigsäure.

R 15·57° L 5·30° b 20·87° Bar. 744·0 mm

$t_{(korr.)}$	w	$b-x$	c
20	11·62°	16·92°	0·5830
30	9·95	15·25	0·5812
50	6·97	12·27	0·5906
60	5·80	11·10	0·5850
80	3·63	8·93	0·5898
		Mittel	0·5859
		Maximale Abweichung	0·8 %

Hier haben wir das interessante Ergebnis, dass die Inversionsgeschwindigkeit einer flüchtigen Säure bei 100° bestimmt werden kann, obwohl nach Raoult[1]) und Beckmann[2]) weder Dampfdruck- noch Siedepunktsbestimmungen solcher Lösungen gemacht werden können; indem diese nur erst möglich werden, wenn der Siedepunkt der gelösten Substanz wenigstens 135—140° oberhalb dessen des Lösungsmittels liegt.

5. Verhalten sehr schwacher Säuren. Es erübrigt nur noch zu entscheiden, ob die Methode anwendbar ist bei der Bestimmung der Inversionskonstanten noch schwächerer saurer Lösungen, wie z. B. die

[1]) Raoult, Ann. Chem. Phys. (6) 15, 407. 1888.
[2]) Beckmann, Diese Zeitschr. 6, 441—442. 1890.

der sauren Salze der schwächeren zweibasischen Säuren; und bis auf welche Grenze die Zeit dabei praktisch ausgedehnt werden darf. Zu diesem Zweck stellte ich die folgenden Versuchsreihen an.

Tabelle III.

Sehr schwache Säuren.

R 15·82 *L* 5·38 *b* 21·20 Bar. 743·0 — 747·8 mm

Säure	$t_{(korr.)}$	w	$b-x$	c
$\frac{M}{256}$ Saures-*Na*-Succinat	180	14·33°	19·71°	0·0449
	397	12·83	18·21	0·0426
	540	11·73	17·11	0·0441
	840	10·04	15·42	0·0421
			Mittel	0·0434
			Maximale Abweichung	3·0 %

R 10·08 *L* 3·43 *b* 13·51

Säure	$t_{(korr.)}$	w	$b-x$	c
$\frac{M}{32·54}$ Saures-*Na*-Succinat	106	9·32°	12·75°	0·0077
	231	8·52	11·95	0·0075
	421	7·35	10·78	0·0076
	1393	2·50	5·93	0·0083
	1393	2·50	5·93	0·0083
			Mittel	0·0079
			Maximale Abweichung	5·1 %

R 11·08 *L* 3·77 *b* 14·85 Bar 757

Säure	$t_{(korr.)}$	w	$b-x$	c
$\frac{M}{256}$ Saures-*Na*-*m*-Phtalat	300	4·55	8·32	0·214
	907	— 1·42	2·35	0·226
			Mittel	0·220
			Maximale Abweichung	2·7 %

Unter den obwaltenden Umständen, 1000 Minuten bei 100°, sind diese Konstanten als befriedigend zu betrachten. Die Tabellen II und III zeigen die Anwendbarkeit der Methode zwischen den Zeitgrenzen 20—1000 Minuten, was für die meisten Zwecke ausreichend ist.

Es wird nun zunächst nötig die Geschwindigkeitskonstante, welche die Wirkung einer vollständig dissociierten Säure charakterisiert, zu kennen, damit die unmittelbar gemessenen Inversionskonstanten in die dazu proportionalen Dissociationsgrade umgewandelt werden können. Es wurde die Salzsäure dazu gewählt. Die Bestimmung ist schwierig wegen der grossen Geschwindigkeit der Reaktion und der dadurch bedingten Kleinheit der Zeitwerte. Um den Versuchsfehler klein zu halten, dürfte die Zeit nicht wohl unter 15 Minuten genommen werden, noch die Ver-

dünnungen grösser als ein Gramm-Molekel in 3200 Litern. Die Messungen folgen: v bedeutet das Volum in Litern, worin 1 g-Molekel Säure während der Inversion enthalten ist.

Tabelle IV.

HCl Inversionskonstante bei 100° in Glasröhrchen.

R 16·38° L 5·58° b 21·96° Bar. 751·1

v	$t_{(\text{korr.})}$	w	$b-x$	c
200	5	2·29°	7·87°	17·82
200	5	2·15	7·73	18·14
1000	16	5·73	11·31	18·00

Tabelle V. Dieselbe in Silberröhrchen.

R 15·83° L 5·39° b 21·22° Bar. 757·0.

v	$t_{(\text{korr.})}$	w	$b-x$	c
800	15	4·39°	9·78°	17·95
1000	10	8·68	14·07	17·84
1600	30	4·39	9·78	17·95
3200	51	5·65	11·04	17·81

Wahrscheinlichster Wert 17·92.

Die grösste Abweichung bei den im Silber gemachten Versuchen, die bei weitem die sichersten sind, beträgt 0.6%. Die ersten zwei Messungen (bei $t = 5$) sind unerwartet gut gegangen.

Hier sieht man den Wert der Inversionskonstante für HCl ganz konstant bleiben bei der enormen Änderung der Verdünnung von $v = 200$ bis 3200, eine Zunahme von 3000 Litern, und es ist dabei ganz besonders zu bemerken, dass gerade für diese Verdünnungsgrade, $v = 200—3200$, d. h. für die molekularen Konzentrationen 0·005—0·0003, auch die molekulare Leitfähigkeit (bei 18°) nach Kohlrausch[1]) von der Verdünnung unabhängig ist. Beide Thatsachen weisen nach, dass die elektrolytische Dissociation dieser Säure bei diesen Verdünnungen vollständig ist, und ich fühle mich demnach berechtigt, den Wert dieser für die folgenden Berechnungen fundamentalen Konstante

$$c_{\text{für } 100\% \text{ Dissociation}} = 17·92$$

als mit einer grösseren Genauigkeit bestimmt anzusehen. Dass diese Konstante experimentell von der Verdünnung unabhängig ist, ist ein willkommener Beweis dafür, dass das benutzte destillierte Wasser keinen neutralisierenden Einfluss auf diese sehr verdünnten Säurelösungen ausübte.

Bei den Versuchen mit Salzsäure musste man schnell arbeiten. In das die Säurelösung enthaltende Röhrchen pipettierte man rasch die

[1]) Kohlrausch, l. c. 196.

Zuckerlösung und setzte das Rohr in das Dampfbad sofort ein. Wenn fertig, setzte man schnell mit einer Pipette 1 ccm einer konzentrierten Natriumacetatlösung hinzu und stellte gleichzeitig das Rohr in den 20° Thermostaten, dessen Wasserinhalt stark umgerührt wurde. Den abgelesenen Drehungswinkel korrigiert man natürlich durch Multiplikation mit $\frac{21}{20}$. Durch den Zusatz von Natriumacetat wird die Inversion so gut wie vollständig gehemmt, denn nach dem Massengesetz, wie er in der Theorie der isohydrischen Lösungen[1]) angewendet ist, wird fast die Gesamtmenge Salzsäure in nicht dissociierte Essigsäure umgewandelt, nach der Gleichung

$$H|Cl + CH_3COO|Na = Na|Cl + CH_3COOH,$$

wo die Striche die Spaltung der stark dissociierten Elektrolyte in deren Ionen anzeigen. Das entspricht ja der einfachsten Erfahrung, dass, wenn in einer Lösung die Ionen sich zu einer nicht dissociierten, einer unlöslichen oder gasförmigen Verbindung umsetzen können, sie es immer thun.

Dieser Handgriff erwies sich bei spezieller Untersuchung als ganz zuverlässig, es wurden thatsächlich mit $\frac{N}{200}$ Salzsäure und 1 ccm einer starken Natriumacetatlösung folgende Resultate bei 20° erhalten:

	t	w	$w \times \frac{21}{20}$	R
I. mit Acetat	40	15·60°	16·38°	16·38°
II. „ „	40	15·60	16·38	16·38
III. ohne „	40	15·45	—	16·38

Die Inversion der Lösungen I und II war vollständig gehemmt, III invertierte fast einen ganzen Grad. Es kann auf diese Weise die Inversion wirklich tagelang verhindert werden. Ich brachte daher den Handgriff stets in Anwendung bei allen Bestimmungen, wo eine stark saure Lösung in Frage kam.

Die Salzsäure haben wir nun bei den untersuchten Verdünnungen $v = 200$ bis 3200 vollständig dissociiert gefunden, da der Wert der Inversionskonstante, welche der Dissociation proportional ist und dieselbe misst, sich von der Verdünnung unabhängig erwiesen hat. Aus dieser Thatsache, unter Annahme der Proportionalität zwischen Inversionsge-

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. 2, 284. 1888. Vgl. die überaus klare, kurze Darstellung Ostwalds in seinem Grundriss der allgem. Chemie, S. 370—377.

schwindigkeit c und Dissociationsgrad m, leitet man den gewünschten Proportionalitätsfaktor folgenderweise ab:

$$m = \Phi . c, \text{ woraus } \Phi = \frac{m}{c} = \frac{1{\cdot}00}{17{\cdot}92}.$$

Irgend ein beobachtetes c giebt also mit Φ multipliziert (resp. mit c für HCl dividiert) die molekulare prozentische Dissociation der in Frage kommenden Säure [1]).

§ 3. Temperaturkoëffizienten der Inversion.

Der eigentümliche Vorteil dieses Arbeitens bei 100° liegt in der schnellen Zunahme der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Dieser Temperatureffekt ist in keiner Weise die Folge einer etwa mit der Temperatur zunehmenden Dissociation (d. h. einer Konzentrationszunahme der wirksamen Ionen), denn die in der Folge zu erwähnenden Messungen zeigen, dass die elektrolytische Dissociation im allgemeinen von der Temperatur ziemlich unabhängig ist.

Der Temperaturkoëffizient der Inversion wird durch die folgende Formel definiert und bestimmt. Die Änderung der Inversionskonstante pro Grad Temperaturänderung ist:

$$\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1},$$

die prozentische Änderung (der Temperaturkoëffizient selbst) ist dann [2]):

$$\frac{c_2 - c_1}{(t_2 - t_1)\, c_1} = I,$$

indem $t_2 - t_1$ die Temperaturerhöhung bedeutet.

---

[1]) Die Hauptgleichung hätte ganz gut am Anfang in dieser Form abgeleitet werden können. Da die Inversionsgeschwindigkeit zu der Konzentration der die Inversion bewirkenden Wasserstoffionen sowie der vorhandenen Zuckermenge proportional ist, d. h.

$$\frac{dx}{dt} = k . m a . (b - x),$$

so haben wir

$$\frac{\log \frac{b}{(b-x)} : a . t}{k} = m,$$

worin $k = c$ für $m = 1{\cdot}00$, d. h. $k = c_{(HCl)}$. Die Gleichung bringt also zum Ausdruck nur $\frac{c}{c_{(HCl)}} = m$, die oben gegebene Beziehung.

[2]) Vergl. Kohlrausch, l. c. 222.

Um diesen Temperaturkoëffizienten für das Intervall 25—100° zu bestimmen, habe ich bei 100° c für vier Säuren verschiedensten Charakters, stark und schwach, organisch und anorganisch, einbasisch und zweibasisch bestimmt. Die eingeklammerten c-Werte sind graphisch interpoliert (resp. für H_2SO_4 extrapoliert). Die Resultate sind in Tabelle VI angeführt.

Tabelle VI.

Inversionskonstanten bei 100°.

	v	t_1	t_2	t_3	w_1	w_2	w_3	c_1	c_2	c_3
CH_3COOH	8	15	15	15	5·70°	5·63°	6·38°	0·167	0·174	0·169
	10	—	—	—	—	—	—	(0·187)	—	—
für c_1 u. c_2	16	20	20	20	6·52	6·47	7·13	0·237	0·238	0·235
R 19·32°	32	36	33	35	4·48	—	5·25	0·329	—	0·333
L 6·58	64	40	40	40	7·00	7·00	7·53	0·449	0·449	0·450
b 25·90	128	60	60	50	6·73	6·73	9·03	0·617	0·617	0·611
Bar. 741·5—742·1	256	60	60	70	9·90	9·87	9·63	0·837	0·841	0·814
	512	74	71	120	11·45	11·50	8·53	1·089	1·126	1·076
für c_3										
R 20·83°										
L 7·09										
b 27·92										
Bar. 742·5										
$(CH_2)_2.(COOH)_2$	64	20	20	—	3·33	3·29	—	1·026	1·034	—
	128	30	30	30	3·15	3·17	4·83	1·416	1·411	1·398
für c_1 u. c_2	200	—	—	—	—	—	—	(1·766)	—	—
R 11·10°	256	40	40	40	3·78	3·78	5·75	1·881	1·881	1·864
L 3·78	512	60	60	60	3·88	3·88	5·75	2·461	2·461	2·485
b 14·88	1024	80	80	80	4·46	4·64	6·88	3·285	3·165	3·204
Bar. 744·0										
für c_3										
R 16·66°										
L 5·67										
b 22·33										
Bar. 752·0										
HCl	200 3200	aus Tabelle IV und V						17·92		
H_2SO_4	200	—	—	—	—	—	—	(23·1)	—	—
	512	7	7	—	5·64	5·64	—	24·1	24·1	—
R 19·63°	1024	10	10	—	8·03	8·04	—	25·9	25·8	—
L 6·68										
b 26·31										

Die Inversionskonstanten dieser vier Säuren bei 25° sind von Ostwald[1]) bestimmt worden. Derselbe fand

[1]) Ostwald, Journ. f. pr. Chemie (2) **31**, 310. 1885.

	v	C_{25}
CH_3COOH	10	0·00043
$(CH_2)_2\cdot(COOH)_2$	200	0·00403
HCl	2	0·04104
H_2SO_4	200	0·05298

Die Zahlen Ostwalds, welche für die grössten von ihm untersuchten Verdünnungen gelten, habe ich in einem jeden Falle genommen, mit Ausnahme der Salzsäure, wo seine Zahlen eine mit zunehmender Verdünnung abnehmende Konstante liefern. Nun, die Dissociation geht gewiss nicht mit wachsender Verdünnung zurück, und meine Resultate in Tabelle V zeigen, dass selbst bei vollständiger Dissociation die Geschwindigkeit konstant bleibt; es muss daher die Abnahme der Ostwaldschen c-Werte durch irgend einen störenden Einfluss bedingt werden, und der wahrscheinlichste Wert, der der Dissociation proportional ist, ist der höchste gefundene, nämlich 0·04104 bei $v = 2$, wie oben angenommen.

Wir können nun leicht a priori den Schluss ziehen, dass die Temperaturkoëffizienten der Inversion aller Säuren gleich sein müssen. Denn der Temperaturkoëffizient ist durch Definition $\frac{\Delta c}{c.\Delta T}$ bei konstantem Volumen, oder im allgemeinen $\left(\frac{\partial c}{c.\partial T}\right)_v$, welches gleich ist $\left(\frac{\partial \log_e c}{\partial T}\right)_v$, wo c die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Rohrzucker und Invertzucker bedeutet. Van't Hoffs Gesetz[1]) verlangt $\left(\frac{\partial \log_e c}{\partial T}\right)_v = -\frac{q}{RT^2}\cdot$ Für ein gegebenes Temperaturintervall, indem q die Reaktionswärme

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + q \text{ cal.}$$

bedeutet, nimmt die Gleichung folgende Form an $\left(\frac{\partial \log_e c}{\partial T}\right)_v = \text{konst.}$, d. h. die Temperaturkoëffizienten der Inversion für ein gegebenes Temperaturintervall müssen für alle Säuren gleich sein.

Es wird die Annahme hierbei gemacht, dass die Dissociation der in Frage kommenden Säuren von der Temperatur unabhängig ist, was praktisch zutrifft, wie die hernach angeführten Messungen beweisen. Es ist ja sofort einleuchtend, dass, wenn die Dissociation nahezu konstant

[1]) van't Hoff, Archives Néerl. **20**, 239. 1886. Auch Handlingar der Stockholmer Akad. **21**, No. 17, S. 18. 1886.

bleibt, die Reaktionsgeschwindigkeit in allen Fällen durch eine gleiche Temperaturerhöhung beeinflusst werden wird, da die aktive Substanz (freie Wasserstoffionen) in allen Fällen die gleiche ist.

Diese Konstanz der Temperaturkoëffizienten erhellt, unter Benutzung obiger Daten, aus der folgenden Tabelle, worin Säuren der verschiedenartigsten Typen vertreten sind. Aus dem Wert von $\Delta \log c$ lässt sich q berechnen.

Tabelle VII.

Temperaturkoëffizienten.

	Diss. bei 100°	v	c_{100}	c_{25}	$\Delta \log_{10} c$	$\frac{c_{100} - c_{25}}{75 \cdot c_{25}}$
Essigsäure	1·04	10	0·187	0·00043	2·638	5·79
Bernsteinsäure	9·86	200	1·766	0·00403	2·642	5·83
Salzsäure	100·0	—	17·92	0·04104	2·640	5·81
Schwefelsäure	128·9	200	23·10	0·05298	2·640	5·80
				Mittel		5·81
				Maximale Abweichung		0·3 %

In der ersten Spalte ist der Dissociationsgrad bei 100°, in ganzen Prozenten ausgedrückt, hinzugefügt. Diese umfassende und genaue Übereinstimmung erweckt Vertrauen in die Versuchszahlen, worauf die Berechnung beruht. Die Ostwaldschen Zahlen brauchen keine Bestätigung, diese ist aber für die Messungen bei 100° sehr willkommen, namentlich für die mit HCl und H_2SO_4, deren molekularen Dissociationen 100 resp. 130 Prozent betragen[1]). Ganz besondere Sorgfalt wurde in der That auf die HCl-Bestimmung verwendet.

Die Beobachtungen Spohrs[2]) liefern weitere Daten zur Prüfung dieser Frage bei verschiedenen Temperaturintervallen. Seine Zahlen gelten zunächst für äquivalente Lösungen ($^1/_4$-normal) und werden in den entsprechenden c-Werten für molekulare Lösungen umgesetzt durch Multiplikation mit $\frac{0{\cdot}001}{a}$, d. h. mit $0{\cdot}00\,v$. Ich habe demnach seine Konstanten für ein- und zweibasische Säuren mit 0·004 resp. 0·008 multipliziert. Alle zugänglichen Daten für die Bestimmung der Temperaturkoëffizienten der Inversion sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Die maximale Dissociation einer zweibasischen Säure berechnet sich nämlich zu 200 %, auf die Ionenkonzentration der Salzsäure bezogen.

[2]) Spohr, Journ. f. pr. Chem. (2) **32**, 51. 1885.

Tabelle VIII.

Temperaturkoëffizienten.

	Basizität	v	Ostwald u. Spohr c_{25}	Spohr c_{40}	Spohr c_{55}	Trevor c_{100}	I_{25-40}	I_{25-55}	I_{25-100}	I_{40-55}
Essigsäure	1	4	0·000268	0·002148	—	0·187	0·468	—	5·79	—
Dichloressigsäure	1	4	0·01348	0·1072	0·6544	—	0·464	1·59	—	0·340
Trichloressigsäure	1	4	0·02928	0·2372	—	—	0·473	—	—	—
Äthylsulfonsäure	1	4	0·03460	0·2820	—	—	0·477	—	—	—
Bromwasserstoffs.	1	4	0·03868	0·3014	1·9660	—	0·453	1·66	—	0·368
Salzsäure	1	2	0·04104	—	—	17·92	—	—	5·81	—
Bernsteinsäure	2	200	0·00403	—	—	1·766	—	—	5·83	—
Methylendisulfons.	2	8	0·07032	0·5832	—	—	0·486	—	—	—
Oxalsäure	2	8	0·01712	0·1344	—	—	0·457	—	—	—
Schwefelsäure	2	8	0·04112	0·3264	2·0120	23·10	0·463	1·60	5·80	0·344
Phosphorsäure	3	12	0·00918	0·0697	0·4260	—	0·440	1·52	—	0·341
Mittel							0·464	1·59	5·81	0·348
Maximale Abweichung							5·2%	4·4%	0·3%	5·7%

Diese Säuren haben alle so gut wie gleiche Temperaturkoëffizienten der Inversion. Die maximalen Abweichungen vom Mittel bei den aus Spohrs Messungen abgeleiteten Resultaten betragen nur ca. 5 Prozent; die Konstanz der Koëffizienten ist besonders auffallend in den Fällen, wo die Messungen am sorgfältigsten gemacht wurden, d. h. I_{25-100}. Dieser Wert darf daher als ziemlich genau bestimmt betrachtet werden. Die beste Übereinstimmung mit dem allgemeinen Mittel findet man bei der Schwefelsäure. Die Konstanz von I_{40-55} ist interessant an und für sich, sein Wert ist jedoch mit den anderen nicht direkt vergleichbar, weil er auf C_{40} statt C_{25} reduziert ist.

Diese annähernde Gleichheit der Koëffizienten deutet darauf hin, dass die elektrolytische Dissociation der Säuren im allgemeinen von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Es ist dabei ganz besonders erwähnenswert, dass in obiger Tabelle alle möglichen Arten von Säuren vertreten sind, organisch wie anorganisch, ein-, zwei- und dreibasische und mit den verschiedensten Dissociationsgraden. Eine mögliche, durch die Temperaturänderung hervorgerufene Änderung der Dissociation beeinflusst nur wenig den Temperaturkoëffizienten der Inversion, weil diese Dissociationsänderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen sehr kleinen Einfluss, dem durch die Temperaturerhöhung bedingten gegenüber, ausübt. Indem also die Grösse dieses Koëffizienten nur durch den letztgenannten Umstand hauptsächlich bestimmt wird, muss er notwendigerweise für alle Säuren fast denselben Wert beibehalten.

Um von dem wirklichen Betrage jener Beschleunigung der Inversionsgeschwindigkeit, welche durch eine Temperaturzunahme von 25° bis auf 100° hervorgerufen wird, eine Vorstellung zu machen, bemerken wir, dass $\frac{1}{100}$ normale Bernsteinsäure bei 25° ca. 16 000 Minuten, in runder Zahl, erfordert, um die Inversion einer 20 prozentischen Zuckerlösung, um einen Grad zu bewirken, was bei 100° in ca. 4 Minuten der Fall ist. Es geht also die Reaktion bei dieser Temperatur etwa 4000 mal schneller vor sich als bei jener.

Der besondere Vorteil dieser Inversion bei 100° erscheint bei den später anzuführenden Bestimmungen der Wasserstoffdissociation der sauren Salze, deren Betrag fast immer weit unterhalb einem Prozent liegt, wie aus den entsprechenden Kurven in Fig. 2 ersichtlich ist. Die Weite des Umfanges des durch die Methode messbaren Dissociationsgebietes ist eine sehr grosse, sie erstreckt sich von 0·003 bis auf 1·0000. Daher kommt es, dass hierdurch die Inversionsgeschwindigkeiten einer grossen Klasse der Elektrolyte zum erstenmal der direkten Messung zugänglich werden. Das sind die der sauren Salze, welche schwächer als die Essigsäure sind, welch letztere so ziemlich die stärkste Säure ist, deren Konstante man bei dieser Temperatur bequem messen kann.

§ 4. Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dissociation.

Das zuletzt angestrebte Ziel beim Studium der experimentellen Methode war eine nähere Untersuchung über die Frage nach der Genauigkeit der Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Ionenkonzentration resp. molekularer Dissociation. Es hat sich dabei herausgestellt, dass bei veränderlichem v diese Proportionalität nicht streng gültig ist, wahrscheinlich infolge eines durch die vorhandene Zuckermenge ausgeübten Einflusses unbekannten Charakters, denn die gewöhnliche Konstante für binäre Dissociation[1]) berechnet aus den Dissociationsgraden, welche mit Hilfe der im § 2 gefundenen Proportionalitätsfaktor Φ erhalten sind, nehmen in allen untersuchten Fällen bei wachsender Verdünnung regelmässig ab. Es scheint aber kein Grund vorhanden zu sein an der Gültigkeit dieser Proportionalität zu zweifeln, wenn man nur einen gegebenen konstanten Wert für v in Betracht zieht. Die weiteren diesbezüglichen Versuchsdaten sind in folgender Tabelle zusammenge-

[1]) $k = \frac{m^2}{(1-m)v}$; Ostwald, Diese Zeitschr. 2, 278. 1888.

bracht. v bedeutet wie immer die Verdünnung, in Litern, der molekularen Lösungen.

Tabelle IX. Inversionskonstanten bei 100°.

R 19·68° L 6·70° b 26·38 1 ccm $NaAc$ gebraucht.

	v	t	w_1	w_2	c_1	c_2
Fumarsäure	128	10	6·68°	6·71°	3·773	3·762
	512	10	12·62	12·62	6·928	6·928
	1024	25	9·92	10·00	8·221	8·136
Maleïnsäure	128	5	2·86°	2·71°	11·28	11·46
	256	5	7·43	7·43	13·88	13·88
	1024	12	10·65	10·74	15·53	15·34
Oxalsäure	32	5	— 6·46°	— 6·40°	13·07	12·44
	256	7	+ 2·66	2·70	16·13	16·02
	1024	11	10·52	10·53	17·25	17·22

Diese Messungen waren ungewöhnlich schwierig, wegen der notwendigen Kleinheit der t-Werte. Aus diesen Daten, sowohl denen der Tabelle VI, berechnet man nun die molekulare Dissociation bei 100° durch Multiplikation der mittleren c-Werte mit dem Proportionalitätsfaktor Φ. Die Resultate, in ganzen Prozenten (100 m) ausgedrückt, sind in Tabelle X tabelliert, nebst den m-Werten, welche Ostwald[1]) aus den Leitfähigkeiten bei 25° abgeleitet hat; die Zahl für HCl ist aus den Messungen Kohlrauschs[2]) entnommen.

Tabelle X. Molekulare Dissociation.

v	Essigsäure		Bernsteinsäure		Fumarsäure	
	$100\ m_{100}$	$100\ m_{25}$	$100\ m_{100}$	$100\ m_{25}$	$100\ m_{100}$	$100\ m_{25}$
8	1.0	1.2	—	—	—	—
16	1.3	1.7	—	—	—	—
32	1.9	2.4	—	—	—	—
64	2.5	3.3	5.7	6.3	—	—
128	3.4	4.7	7.9	8.8	21.0	21.7
256	4.6	6.6	10.5	12.2	—	—
512	6.1	9.1	13.7	16.8	38.7	39.0
1024	—	—	18.0	23.0	45.7	50.3

v	Maleïnsäure		Oxalsäure		Salzsäure		
32	—	—	71.2	73.1	v 800		
128	63.5	68.5	—	—	1000	100	100
256	77.5	78.8	91.8	94.7	1600		
1024	86.2	92.8	96.2	105.0	3200		

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 3, 170. 1889. [2]) Kohlrausch, l. c. 196.

Die Zahlen erweisen sich, für die konzentrierteren Lösungen, praktisch identisch, die Dissociation dieser organischen Säuren ist also von der Temperatur praktisch unabhängig. Die Übereinstimmung ist besonders gut in dem Falle der Fumarsäure, und sie ist im allgemeinen so gut, als man verlangen könnte, wenn die experimentellen Schwierigkeiten der Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeiten bei 100° für Zeitintervallen von nur 5 bis 10 Minuten in Betracht gezogen werden! Die Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Dissociation ist kaum vorher so schlagend gezeigt worden, wie in obiger Tabelle geschieht. Doch in allen Fällen, die stark dissociierte Salzsäure ausgenommen, ist die Dissociation bei 100° ein wenig kleiner gefunden als die aus der Leitfähigkeit bei 25° abgeleitete, und mit steigender Verdünnung der Säure weicht sie von dieser immer mehr und mehr ab. Dies deutet auf das Vorhandensein eines zurückdrängenden Einflusses des Rohrzuckers, ein Effekt, welcher mit der relativen Menge des Zuckers zunimmt. Es hängt dies Verhalten mit anderweit bekannten Thatsachen zusammen, wie z. B. dem vermindernden Einfluss von Nichtleitern auf die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen.

Dieses Resultat kann auch in der Form ausgedrückt werden: „Das Verhältnis Leitfähigkeit: Inversionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Verdünnung zu.“ Dasselbe ist für die Temperatur 25° von Ostwald[1]) schon im Jahre 1885 experimentell gefunden worden. Es ist dann die Inversionsgeschwindigkeit für verschiedene Verdünnungen einer Säure der Konzentration der Wasserstoffionen nicht streng proportional, die Annäherung ist jedoch eine ziemlich gute, und es kann wohl sein, dass für irgend einen konstanten Wert von v die Proportionalität vollständig ist. Es scheint mir ferner sehr wahrscheinlich, dass, wenn die molekulare Konzentration des Zuckers in einem konstanten Verhältnis zu der der Säure gehalten wäre, der störende Einfluss des Zuckers konstant bleiben würde, und man würde die Inversionsgeschwindigkeit der Dissociation immer streng proportional finden. Dieser Punkt verdient eine besondere experimentelle Prüfung.

Zur Zeit hat man praktisch nur darauf zu achten, möglichst verdünnte Zuckerlösungen von immer gleicher Konzentration anzuwenden.

§ 5. Die Wasserstoffdissociation der sauren Salze.

Indem die invertierende Wirkung einer Säurelösung durch den dissociierten Wasserstoff hervorgebracht ist, wird vermittelst der Inversions-

[1]) Ostwald, Journ. f. pr. Chem. (2) **31**, 312, 1885.

methode der Grad dieser Dissociation bei den sauren Salzen zweibasischer Säuren der quantitiven Untersuchung leicht zugänglich. Das Vorhandensein des Metallions bei diesen Substanzen in ihren wässerigen Lösungen drückt die Dissociation des Wasserstoffs ganz ausserordentlich zurück, ihre sauren Eigenschaften sind sehr schwach. Ich habe eine Anzahl derartiger Salzlösungen quantitativ untersucht und teile im folgenden die gefundenen numerischen Ergebnisse und allgemeinen Beziehungen mit.

Die sehr geringe Dissociation der Wasserstoffionen saurer Salze ist von Ostwald[1]) folgendermassen erklärt. Aus wohlbekannten Gründen wird angenommen, dass die Ionen der Elektrolyte mit elektrischen Ladungen behaftet sind, und man betrachtet die negative Ladung auf dem negativen Ion einer Säure als auf der Karboxylgruppe lokalisiert, da der Einfluss positiver oder negativer Substituenten auf die Dissociation veränderlich ist mit der Entfernung der Substituenten vom Karboxyl, wie diese Entfernung in der Strukturformel zum Ausdruck gebracht ist. Die Gegenwart dieser lokalisierten negativen Ladung wird notwendigerweise das Auftreten einer zweiten negativen Ladung auf demselben Ion verhindern, da zwei negative Ladungen sich ja abstossen, und es folgt daraus, dass die Dissociation des Wasserstoffs am zweiten Karboxyl eines sauren Salzes in weit geringerem Grade stattfinden muss, als die immerhin grosse Dissociation des Metalls vom ersten. Die sehr interessante Durchführung und Anwendung dieser Idee müssen in dem erwähnten Aufsatz nachgesehen werden.

Die Lösungen der sauren Salze bereitete ich durch Titrieren eines gemessenen Volums der wässerigen Säuren mit ca. $^1/_{10}$-normaler Natronlauge, welche aus ausgekochtem destilliertem Wasser und metallischem Natrium dargestellt war. Eine minimale Menge Phenolphtaleïn wurde dabei als Indikator gebraucht, und ein gleiches Volum der Säurelösung zugesetzt. Die Lösungen waren dann von bekanntem Gehalt und wurden auf das dem gewünschten Volumen verdünnt.

Um genügend konzentrierte Lösungen der unlöslicheren Säuren, Fumar-, Mesakon-, Kork-, Adipin-, *o*- und *m*-Phtalsäuren zu erhalten, löste ich sie in heissem Wasser vor dem Titrieren. Die grössere Löslichkeit der sauren Salze bot dann keine weitere Schwierigkeit in der Anwendung der (gewöhnlich $^1/_{32}$-molekularen) Lösungen dar.

Die direkten Messungen dieser Inversionsgeschwindigkeiten sind ohne

[1]) Ostwald, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. 1891, 228; auch diese Zeitschr. 9, 553. 1892.

Zweifel weit genauer als jene für die freien Säuren, da die aus schneller Inversion und weiterer Inversion nach der Abkühlung entstehenden Schwierigkeiten hier ganz ausser Betracht fallen. Zu dieser Zeit war ich auch in der Handhabung der Methode mehr geübt, alle die folgenden Messungen sind neu, mit Ausnahme deren für das Oxalat und Sulfat. Es wird dementsprechend eine weit bessere Übereinstimmung als vorher bei den parallelen Versuchen beobachtet. Von diesen Betrachtungen sind natürlich die Bestimmungen mit dem sauren Oxalat und Sulfat ausgeschlossen, da diese schon an und für sich verhältnismässig starke Säuren sind.

Sehr reine Präparate wurden für die Bestimmungen gebraucht; Glutar-, Äthylmalon- und Dimethylmalonsäure verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Stohmann-Leipzig, dessen Präparate als von seltener Reinheit wohlbekannt sind. Fumar-, Maleïn-, Mesakon-, Citrakon-, Malon-, Brenzwein-, *o*- und *m*-Phtalsäuren waren von Kahlbaum-Berlin bezogen; Kork-, Bernstein- und Oxalsäure waren umkrystallisierte Präparate des hiesigen Instituts; Adipinsäure war ein Schuchardtsches Präparat.

Es folgt das Versuchsmaterial. Die Tabelle (S. 342) ist wie die früheren angeordnet; die Salze werden der Stärke nach angeführt, v bedeutet die Anzahl Liter, worin ein g-Molekel des sauren Salzes enthalten ist.

Die in aufeinander folgenden Versuchen bestimmten Dissociationsgrade m stimmen untereinander bemerkenswert überein, indem die abgelesenen Winkel oft innerhalb 1′ identisch sind; dies ist ein willkommener Beweis dafür, dass die Ausmessung der Lösungen mittels der gebrauchten Pipetten mit ganz genügender Genauigkeit geschah. Die Versuchszeiten sind stark variiert, von 10 Minuten bis 17 Stunden. Keine Messungen mit diesen sehr schwach sauren Lösungen konnten bei $v > 1024$ gemacht werden, weil die eintretenden Schwankungen alsdann sehr bedeutend wurden.

Das unmittelbarste in die Augen springende Resultat ist die ausserordentliche Kleinheit der bestimmten Dissociationsgrade, indem so gut wie alle Werte mit Ausnahme deren für das Sulfat und Oxalat weit unterhalb einem Prozent liegen, selbst für diese erheblichen Verdünnungen. Dies erhellt unmittelbar aus einer Betrachtung der grösseren Zeitwerte, welche die sauren Salze brauchen, eine gegebene Inversion hervorzurufen, im Vergleich zu denen, welche für die freien Säuren erforderlich sind; z. B. eine Zuckermenge, welche einem Drehungswinkel von acht Graden entspricht, wird durch freie Fumarsäure, bei $v = 256$, in

Tabelle XI. *H*-Dissociation bei sauren Natriumsalzen.

	t	w_1	w_2	c_1	c_2	$100\,m_1$	$100\,m_2$	Mittel	v
Korksaures Salz	300	8·18°	8·18°	0·005995	0·005995	0·03	0·03	0·03	32
R 9·77°	420	8·13	8·13	0·008855	0·008855	0·05	0·05	0·05	64
L 3·33	811	6·65	6·65	0·01866	0·01866	0·10	0·10	0·10	128
b 13·10	813	6·92	6·78	0·03357	0·03542	0·19	0·20	0·20	256
Adipinsaures Salz	910—912	5·82	5·83	0·006668	0·006636	0·04	0·04	0·04	32
R 11·07 *L* 3·77	914—916	6·35	6·35	0·01164	0·01161	0·07	0·06	0·07	64
b 14.84									
Glutarsaures Salz	386—387	8·20	8·40	0·007736	0·007120	0·04	0·04	0·04	32
R 11·07	388—389	8·63	8·55	0·01287	0·01329	0·07	0·07	0·07	64
	1000—1000	5·87	5·87	0·02397	0·02395	0·13	0·13	0·13	128
Bernsteinsaures Salz	270	7·83	7·82	0·008249	0·008297	0·05	0·05	0·05	32
R 9·77	464	7·00	7·00	0·01424	0·01424	0·08	0·08	0·08	64
	477—476	7·18	7·17	0·02568	0·02584	0·14	0·14	0·14	128
	809	4·95	5·38	0·06307	0·05611	0·35	0·31	0·33	256
Brenzweinsaures Salz	233—383	9·28	8·15	0·007663	0·007947	0·04	0·04	0·04	32
R 11·07	384—149	8·52	10·07	0·01364	0·01259	0·08	0·07	0·08	64
	999—1000	5·52	5·50	0·02606	0·02615	0·15	0·15	0·15	128
Dimethylmalonsaures	100	10·10	10·10	0·009378	0·009378	0·05	0·05	0·05	32
Salz *R* 11·07	150	9·82	9·77	0·01630	0·01699	0·09	0·09	0·09	64
	200	9·60	9·68	0·02899	0·02733	0·16	0·15	0·16	128
Äthylmalonsaures	75	10·07	10·12	0·01293	0·01225	0·07	0·07	0·07	32
Salz *R* 11·07	112½	9·78	9·78	0·02247	0·02247	0·13	0·13	0·13	64
	150	9·62	9·73	0·03805	0·03507	0·21	0·20	0·21	128
Citrakonsaures Salz	120	7·62	7·62	0·02077	0·02077	0·12	0·12	0·12	32
R 9·77	150	7·37	7·35	0·03751	0·03784	0·21	0·21	0·21	64
	225	7·00	7·00	0·05871	0·05871	0·33	0·33	0·33	128
	300	6·52	6·53	0·1057	0·1053	0·59	0·59	0·59	256
Malonsaures Salz	60	9·60	9·60	0·02416	0·02416	0·14	0·14	0·14	32
R 11·07	90	9·38	9·38	0·03734	0·03734	0·21	0·21	0·21	64
	122	9·20	9·12	0·06138	0·06409	0·34	0·36	0·35	128
o-Phtalsaures Salz	60	9·00	9·00	0·03477	0·03477	0·19	0·19	0·19	32
R 11·07	90	8·58	8·55	0·06380	0·05747	0·36	0·32	0·34	64
	127—904	8·07	—1·77	0·09877	0·1232	0·55	0·69	0·62	128
m-Phtalsaures Salz	200	5·73	5·73	0·1240	0·1240	0·69	0·69	0·69	128
R 11·07	300—907	4·55	—1·42	0·2144	0·2259	1·20	1·26	1·23	256
Maleïnsaures Salz	120	5·68	5·67	0·04336	0·04350	0·24	0·24	0·24	32
R 9·77	150	5·62	5·63	0·07062	0·07033	0·39	0·39	0·39	64
						zersetzt sich		—	128
Mesakonsaures Salz	60	7·33	7·33	0·04773	0·04773	0·27	0·27	0·27	32
R 9·77	100	6·52	6·52	0·07931	0·07931	0·44	0·44	0·44	64
	120	6·33	6·35	0·1411	0·1402	0·79	0·78	0·79	128
	180	5·45	5·45	0·2472	0·2472	1·38	1·38	1·38	256
Fumarsaures Salz	30	7·42	7·42	0·09164	0·09164	0·51	0·51	0·51	32
R 9·77	45	6·90	6·90	0·1528	0·1528	0.85	0.85	0.85	64
	60	6·58	6·53	0·2585	0·2632	1·44	1·47	1·46	128
R 10·08	90	5·70	5·72	0·4596	0·4571	2·57	2·55	2·56	256
L 3·43	50	6·97	7·00	0·1819	0·1799	1·02	1·00	1·01	80
b 13·51	75	6·22	6·18	0·3118	0·3157	1·74	1·76	1·75	160
Oxalsaures Salz	15	6·38	6·38	0·5235	0·5235	2·92	2·92	2·92	64
R 9·52 *L* 3·24	25	5·72	5·75	0.7860	0·7788	4·39	4·35	4·37	128
b 12·76	30	6·20	6·30	1·117	1·078	6·23	6·02	6·13	256
Schwefelsaures Salz	10	—1·11	—0·95	4·976	4·774	27·77	26·64	27·20	64
R 9·52	10	+1·12	+0·95	5·970	6·190	33·32	34·55	33·94	128
	15	1·33	1·34	7·609	7·595	42·46	42·38	42·42	256

ca. acht Minuten bei 100° invertiert, während das saure Salz, bei gleicher Verdünnung, etwa 3 Stunden erfordert, dieselbe Inversion zu bewirken.

Eine klare Vorstellung der Gesamtresultate erhält man aus Fig. 2, wo für diejenigen sauren Salze, bei denen die molekulare Dissocia-

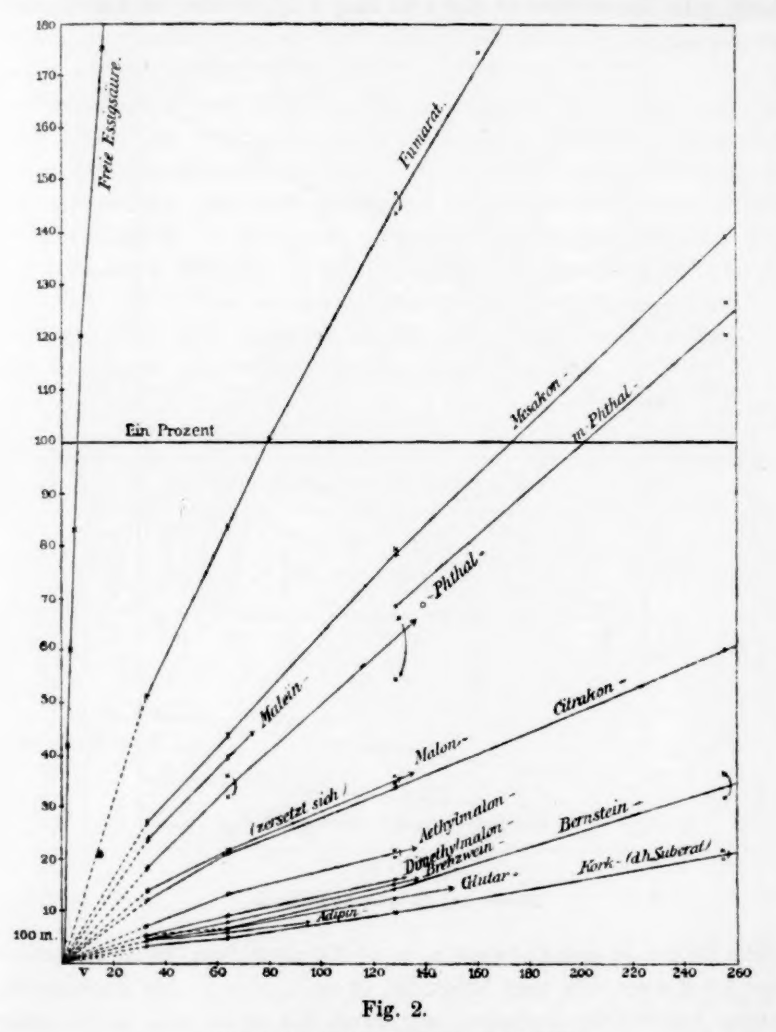


Fig. 2.

$100\,m = f(v)$, für saure Natriumsalze bei 100°.

tion der Wasserstoffionen am geringsten ist, diese Dissociation als Funktion der Verdünnung aufgetragen ist. Fig. 3 stellt dasselbe in ge-

ringerem Massstabe für die stärkeren sauren Salze dar. In Fig. 2 sieht man die molekularen Dissociationsgrade fast ohne Ausnahme unterhalb einem Prozent liegen. Die Kurven verlaufen ganz regelmässig und sehen meistens wie Gerade aus, was dadurch bedingt ist, dass sie verhältnismässig ganz kurze Stücken der sehr langen hyperbolischen Kurven sind,

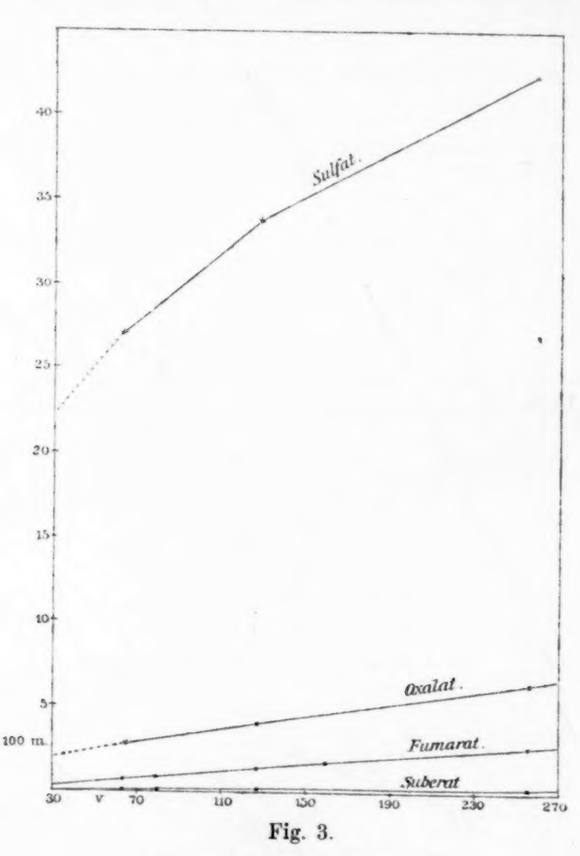


Fig. 3.

$100m = f(v)$, für saure Natriumsalze.

welche für $v = \infty$ dem Endwerte $m = 1{\cdot}0000$ anstreben. Es ist zu merken, dass die Kurven alle vom Nullpunkt ($v = 0$, $m = 0$) des Koordinatensystems regelmässig auslaufen, wie durch die punktierten Linien angedeutet ist. Da die molekulare Dissociation des sauren korksauren Salzes bei der Konzentration ein g-Molekel in 256 Litern nur 0·19 Prozent ist, so kann man sich vorstellen, dass in einem solchen Falle die Verdünnung, welche einer annäherungsweise vollständigen Dissociation (über

90 % etwa) entspricht, eine ungeheure ist. Der Wert für dieses Salz bei $v = 32$, d. h. 0·03 %, ist, glaube ich, einer der kleinsten Dissociationswerte, welche je gemessen worden sind. Um eine anschauliche Vorstellung der Kleinheit dieser Dissociationsgrade zu geben, ist in Fig. 2 die Dissociationskurve für einen typischen schwachen Elektrolyten, die freie Essigsäure, zugefügt, welche bekanntlich bei diesen Verdünnungen von 2·4 bis auf 6·6 Prozent aufsteigt.

Dass diese Kurven alle einander proportional sind, ist zunächst aus ihrem Verlauf zu entnehmen, es ist doch weiter durch die Zahlen folgender Tabelle schlagend erwiesen. Wie man daraus sieht, stehen die Dissociationswerte, paarweise genommen, bei allen Verdünnungen in konstanten Verhältnissen. Als Norm, worauf die anderen zurückgeführt sind, ist das Fumarat gewählt, irgend ein anderes wäre natürlich eben so gut brauchbar. Diese Regelmässigkeit weist genügend nach, dass diese Dissociationskurven alle demselben Gesetz folgen, da irgend zwei nur um einen konstanten Faktor voneinander verschieden sind.

Tabelle XII.

Verhältnisse der m-Werte der sauren Salze, zu m- für das saure Fumarat. Die Zahlen stellen 10000 m dar.

v	Fumarat	Mesakon	Fumarat / Mesakon	Maleïn	Fumarat / Maleïn	m-Phtal.	Fumarat / m-Phtal.	o-Phtal.	Fumarat / o-Phtal.	Malonat	Fumarat / Malonat	Citrakon.	Fumarat / Citrakon.
32	51	27	1·9	24	2·1	—	—	19	2·7	14	3·6	12	4·3
64	85	44	1·9	39	2·2	—	—	34	2·5	21	4·1	21	4·1
128	146	79	1·9	—	—	69	2·1	62	2·4	35	4·2	33	4·4
256	256	138	1·9	—	—	123	2·1	—	—	—	—	59	4·3

C_2H_5-Malon.	Fumarat / C_2H_5-Malon.	$(CH_3)_2$-Mal.	Fumarat / $(CH_3)_2$Malon.	Brenzwein.	Fumarat / Brenzwein.	Bernstein.	Fumarat / Bernstein.	Glutar.	Fumarat / Glutar.	Adipin.	Fumarat / Adipin.	Kork.	Fumarat / Kork.
7	7·3	5	10	4	13	5	10	4	13	4	13	3	17
13	6·5	9	9	7	12	8	11	7	12	7	12	5	17
21	7·0	16	9	15	10	14	10	13	11	—	—	10	15
—	—	—	—	—	—	33	8	—	—	—	—	19	14

Die Proportionalität der vorstehenden Zahlenreihen ist in allen Fällen eine gute, mit Ausnahme der des Malonats. Es wurde ein interessantes Verhalten beobachtet beim näheren Studium der $\frac{1}{32}$-normalen Malonatlösung. Ich fürchtete, aus anderen Gründen, dass diese Substanz in wässriger Lösung bei 100° nicht ganz stabil sein dürfte und stellte deshalb eine Versuchsreihe an, worin ich die Zeitwerte variierte. Die ge-

fundenen Inversionsgeschwindigkeiten nehmen mit wachsender Zeit stetig ab, statt konstant zu bleiben wie sonst im allgemeinen der Fall ist. Es scheint demnach wahrscheinlich, dass unter den obwaltenden Umständen dieses saure Salz auf das Lösungswasser langsam reagiert, und zwar nach der Gleichung

$$NaOOC \cdot CH_2 \, | COOH + HO | \, H = CH_3 \, COONa + H_2 \, CO_3.$$

Die experimentellen Daten, mit einer ganz zulässigen Zeitvariation (vgl. in dieser Beziehung Tabellen II und III), sind:

Tabelle XIII.

Zersetzung des sauren Natrium-Malonats.

v 32. R 11·07 L 3·77 b 14·84.

t	w	c
60	9·60°	0·02416
73	9·35	0·02346
140	8·22	0·02117
186	7·57	0·02010
223	7·25	0·01854
266	6·70	0·01823
295	6·37	0·01795

Die Abnahme der Geschwindigkeit mit zunehmender Zeit wird in beistehender Figur 4 veranschaulicht. Man merkt in Fig. 2 die schnelle Abnahme der Dissociationskurve.

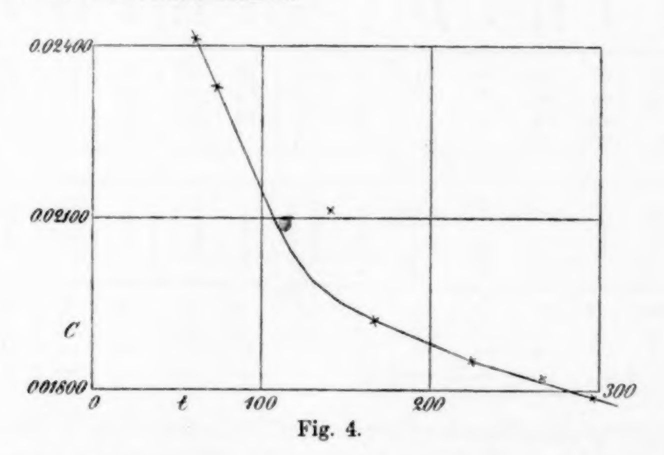


Fig. 4.

Besonderes Interesse bietet auch das Verhalten des sauren Natrium-Maleïnats und seines Homologen, des Citrakonats. Bei einer bestimmten Verdünnung, $v = 128$ für jenes und 256 für dieses, fangen diese Salze an sich bei dieser Temperatur zu zersetzen, denn es wird weiterhin un-

möglich, einen konstanten Wert der Inversionskonstante zu erlangen. Die zusammengesetztere Säure ist demnach ein wenig stabiler als die einfachere. Die Grenze der Stabilität des Citrakonats liegt sehr nahe an der Verdünnung $v = 256$, denn aus vier Versuchen ergaben sich zwei ganz normale Konstanten und zwei, die stark schwankten. Dies wird durch folgende Tabelle erläutert.

Tabelle XIV.

Bestimmung des Zersetzungsvolums bei 100°.

	t	v	c_1	c_2	c_3	c_4
Maleïnat	120	32	0·0434	0·0435	—	—
	150	64	0·0706	0·0703	—	—
(zersetzt sich)	225	128	(0·107)	0·123	(0·082)	—
(zersetzt sich)	300	256	(0·160)	(0·291)	(0·185)	—
Citrakonat	120	32	0·0208	0·0208	—	—
	150	64	0·0375	0·0378	—	—
	225	128	0·0578	0·0587	—	—
(zwei zersetzte)	300	256	0·1057	0·1053	(0·163)	(0·138)

Die Erscheinung beim Maleïnat ist ganz unregelmässig, eine eigentliche Zersetzung scheint Platz zu greifen. Bei $v = 256$ nimmt die Inversionskonstante des Citrakonats unverhältnismässig stark zu, was eine beginnende Umwandlung dieses sauren Salzes in die stabilere isomere fumaroïde Form vermuten lässt. Dieses interessante Verhalten erinnert an die Beobachtung Skraups[1]), welcher Maleïnsäure in Fumarsäure umwandelte durch Erhitzen mit Wasser über 100°. Ostwald[2]) hat darauf hingewiesen, dass bei der ziemlich beträchtlichen Stärke der Maleïnsäure (für $v = 32$ bis 256, $100\,m = 47$ bis 79) dies ein Fall der „Autokatalyse“ sein kann.

Interessante Beobachtungen über das Verhalten organischer Säuren haben Röhmann und Spitzer[3]) neulich mitgeteilt. Bei der Prüfung der Reaktion der Säurelösungen, zu welchen wachsende Mengen eines Alkalis zugefügt wurden mittelst roten Lackmoids, trat eine blaue Farbe ein, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen der Säure, resp. des sauren Salzes, genügend zurückgegangen war um der des Lackmoids gleich zu sein. Es trat daher die Bläuung immer vor vollkommener Neutralität ein, und zwar um so eher, je schwächer die Säure war.

[1]) Skraup, Wien. Monatsheft **12**, 107. 1891.
[2]) Ostwald, Ref. Diese Zeitschr. **8**, 567. 1891.
[3]) Röhmann u. Spitzer, Berl. Ber. **24**, 3010. 1891.

Aus den Beobachtungen bestimmte man experimentell die Dissociationsgrade der fraglichen Säuren, welche mit denen aus Zuckerinversion und Leitfähigkeit berechneten in befriedigender Übereinstimmung standen.

Beim Studium der zweibasischen Säuren ergab sich folgendes: Die Farbenänderung bei der Oxalsäure trat, nachdem die Säure halb neutralisiert war, ein, bei der Bernsteinsäure aber vor der Bildung des sauren Salzes. Es wurde daher der Schluss gezogen, dass bei der Oxalsäure der Punkt der Farbenänderung einem Gemenge von saurem Salz und neutralem Salz entspricht, bei der Bernsteinsäure aber, im Gegenteil, einem Gemenge von freier Säure und neutralem Salz. Die eigentliche Bedeutung der Erscheinung ist natürlich folgende: Da die blaue Farbe des Lackmoid-Salzes erscheint, wenn die übrigbleibende Säure mit dem Lackmoid isohydrisch geworden ist, so lehren uns die Versuchsdaten, dass die Dissociation des zweiten Wasserstoffions (vom zweiten Karboxyl) bei der Bernsteinsäure geringer ist als die Wasserstoffdissociation des Lackmoids, dass sie aber bei der Oxalsäure grösser ist als diese. Mit andern Worten: die Dissociation vom zweiten Karboxyl ist beim Oxalat grösser als beim Succinat, welches gerade das ist, was meine Zahlen in Tabelle XI angeben. Ich habe nämlich, für $v = 64 - 256$,

Oxalat	$100\,m =$	2·92 — 6·13
Succinat		0·08 — 0·33.

Man braucht dabei von keinen Gemengen saurer und neutraler Salze etc. zu reden.

Der Schluss Röhmann und Spitzers, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen zwei Säuren bestehe, ist unrichtig, einen Unterschied giebt es nicht der Art nach. Ihre Folgerung ist jedoch berechtigt: „Es ist bei den zweibasischen Säuren die Verwandtschaft einer *COOH*-Gruppe zum Alkali grösser, solange das andere *COOH* frei ist, als dann, wenn es an Alkali gebunden ist. Und zwar nimmt diese Differenz mit der Stärke der Säuren zu.“ In welchem hohen Grade dieses zutrifft, erhellt aus den Zahlen der Tabellen X und XI.

§ 6. Beziehungen zur Konstitution.

Bei der Betrachtung des Einflusses der „Konstitution“ auf die Acidität saurer Salze treten die einfachsten Verhältnisse unter den Gliedern der Oxalsäurereihe hervor. Die sauren Eigenschaften dieser Salze ordnen sich in derselben Reihenfolge wie die der freien Säuren selbst, d. h.

in die natürliche Anordnung der homologen Reihe. Die Erscheinung ist eine ganz regelmässige und gilt bei einer jeden Verdünnung. Mit Addition von CH_2 nimmt die Dissociation der Wasserstoffionen rasch ab, es wird dieser erniedrigende Einfluss aber bald klein, um fast zu verschwinden, wenn man bis zu Adipinsäure und Korksäure gelangt ist. Dies ist aus den Zahlen der Tabelle XV, sowie aus den Kurven der Fig. 2 ersichtlich.

Tabelle XV.

Dissociationsgrade (100 m) der Wasserstoffionen bei den sauren Natrium-Salzen der Oxalsäurereihe.

Saures *Na*-Salz der	Formel	$v = 32$	64	128	256	k_{25^0}
Oxalsäure	$(COOH)_2$	—	2·92	4·37	6·13	10·—
Malonsäure	$CH_2.(COOH)_2$	0·14	0·21	0·35	—	0·158
Äthylmalonsäure	$CH.(C_2H_5).(COOH)_2$	0·07	0·13	0·21	—	0·127
Dimethylmalonsäure	$C(CH_3)_2.(COOH)_2$	0·05	0·09	0·16	—	0·077
Brenzweinsäure	$CH(CH_3).CH_2.(COOH)_2$	0·04	0·08	0·15	—	0·0086
Bernsteinsäure	$(CH_2)_2.(COOH)_2$	(0·05)	(0·08)	0·14	0·33	0·0067
Glutarsäure	$(CH_2)_3.(COOH)_2$	0·04	0·07	0·13	—	0·0048
Adipinsäure	$(CH_2)_4.(COOH)_2$	0·04	0·07	—	—	0·0037
Korksäure	$(CH_2)_6.(COOH)_2$	0·03	0·05	0·10	0·19	0·0026

Aus der ungleichförmigen Kurve in Fig. 2 sieht man die ersten zwei Werte für Bernsteinsäure zu hoch bestimmt, sie sind daher oben eingeklammert. Die angewendete Säure war ein umkrystallisiertes, von Dr. König-Leipzig bezogenes Präparat und war wahrscheinlich nicht ganz rein.

Die Dissociationsgrade des Wasserstoffs bei den übrigen sauren Salzen von verschiedenen Typen ordnen sich gar nicht in die Reihenfolge der der freien Säuren, wie aus den Daten in Tabelle XI zu sehen ist. Die thatsächliche Anordnung in beiden Fällen ist:

Säuren: Schwefel-, Oxal-, Maleïn-, Citrakon-, Malon-, Äthylmalon-, *o*-Phtal-, Fumar-, Mesakon-, *m*-Phtalsäure;

Saure Salze: Schwefel-, Oxal-, Fumar-, Mesakon-, Maleïn-, *m*-Phtal-, *o*-Phtal-, Malon-, Citrakon-, Äthylmalonsäure.

Wodurch dieses bemerkenswerte Verhalten bedingt ist, vermag ich nicht anzugeben; folgendes ist aber dabei von Interesse. Bei den sauren Salzen der isomeren Fettsäuren $C_3H_6(COOH)_2$ gelten (für $v = 128$) folgende Zahlenwerte; K ist Ostwalds Affinitätskonstante der freien Säuren.

Salze der isomeren Fettsäuren $C_3H_6(COOH)_2$.

	Äthylmalonat		Dimethylmalonat		Brenzweinsaures Salz		Glutarat
	$COOH$		$COOH$		$COOH$		$COOH$
	$HC(C_2H_5)$		$C(CH_3)(CH_3)$		$HC(CH_3)$		HCH
	$COONa$		$COONa$		HCH		HCH
					$COONa$		HCH
							$COONa$
$100\,m$	0·21	>	0·16	>	0·15	>	0·13
K_{25^0}	0·127	>	0·077	>	0·0086	>	0·0048

Mit diesen Änderungen der Konstitution, indem man vom Äthylmalonat bis zum Glutarat geht, nimmt die Acidität mit zunehmender Entfernung der Karboxylgruppen voneinander ab. Bei gewissen anderen Isomeren findet das Gegenteil statt, das saure Fumarat z. B. ist stärker als das Maleïnat, das Mesakonat als das Citrakonat[1]). Das Metaphtalat ist kaum merklich stärker als das Ortho-Salz, obwohl die Dissociationskonstanten der freien Säuren im Verhältnis von vier zu eins stehen. Das alles sieht man aus den Zahlen:

	Fumarat		Maleïnat	Mesakonat		Citrakonat
	$HC.COOH$		$HC.COOH$	$CH_3.C.COOH$		$CH_3.C.COOH$
	$\Vert$		$\Vert$	$\Vert$		$\Vert$
	$NaOOC.CH$		$HC.COONa$	$NaOOC.C.H$		$H.C.COONa$
$100\,m$	1·46	>	(0·63)	0·79	>	0·33
$K\,25^0$	0·093	<	1·17	0·079	<	0·340

	m-Phtalat		o-Phtalat
	$C_6H_4(COOH)(COONa)$ (meta)		$C_6H_4(COOH)(COONa)$ (ortho)
$100\,m$	0·69	>	0·62
K_{25^0}	0·029	<	0·121

Auch diese Werte für m gelten für $v = 128$.

Ein interessantes Resultat in dieser Beziehung wird aus den oben citierten Zahlen für die Salze der Säuren $C_3H_6(COOH)_2$ entnommen,

[1]) Diese Thatsache ist von Ostwald aus theoretischen Gründen vorausgesehen. Berichte der k. sächs. Ges. der Wiss. 1891. 233; auch Diese Zeitschr. 9, 558. 1892.

nämlich dass „CH_2, in einer Seitenkette substituiert“, einen anderen Einfluss auf die Dissociation ausübt, als „CH_2 in der geraden Kette addiert“. Warum dem so sein müsste, ist nicht klar; der Einfluss zeigt sich praktisch als derselbe bei den sauren Salzen wie bei den freien Säuren.

Interessante Beziehungen treten auf unter den m-Werten für molekulare Lösungen des sauren Natrium-Succinats, des Bernsteinsäuremonoäthylesters, und der freien Bernsteinsäure, welche alle im Sinne der Dissociationstheorie, bei den in Frage kommenden Verdünnungen, als einbasische Säuren zu betrachten sind. Die Zahlen folgen.

Tabelle XVI.

100 m bei 100°.

	$v = 32$	64
Bernsteinsäure	(4·3)[1]	5·8
Bernsteinsäuremonoäthylester	0·25	0·35
Saures Natrium-Succinat	0·05	0·08

Wodurch diese merkwürdigen Verschiedenheiten in den Aciditäten bedingt sind, ist mir völlig unbekannt. Um zu erfahren, ob die Esterlösung während des Verlaufs des Versuches merklich verseifte, wiederholte ich die Messungen bei $v = 32$ unter Benutzung von Zeitwerten, die von zwei bis drei Stunden variierten. Das Konstantbleiben der Konstante dabei beweist, dass bei der Bestimmung der Dissociation des Wasserstoffs keine Verseifung merklich ins Spiel trat. Die Versuchsdaten sind folgende.

Tabelle XVII.

Bernsteinsäuremonoäthylester bei 100°.

R 10·08°. L 3·43°. b 13·51°. Bar. 760·7.

t	w	c	v	100 m
120	5·83°	0·04376	32	0·24
150	4·77	0·04628		0·26
180	4·22	0·04391		0·25
240	4·83	0·05699	64	0·32
240	4·25	0·06542		0·37

Indem ich Dinatriumphosphat als ein saures Salz ansah, versuchte ich seine invertierende Wirkung bei 100° zu messen. Benutzt wurde

[1]) Graphisch extrapoliert aus Tabelle X. In besonderen Versuchen fand ich experimentell 4·3 und 4·4.

eine $^1/_4$-molekulare Lösung. Die anfängliche Rechtsdrehung betrug 9°46′, und das Zeitintervall war 1327 Minuten, also mehr als 22 Stunden. Es war gar keine invertierende Wirkung zu beobachten, es muss also irgend eine mögliche Dissociation des Wasserstoffions sehr unbedeutend sein. Bekanntlich reagiert dieses Salz in seiner wässrigen Lösung alkalisch mit Phenolphtaleïn, indem es durch das Wasser hydrolytisch gespalten ist, der geringen Dissociation der Phosphorsäure entsprechend. Da es also keinen sauren Charakter hat, darf man nicht erwarten, dass es eine invertierende Wirkung auf Rohrzucker ausüben könnte.

§ 7. **Allgemeine Ergebnisse.**

Die Hauptergebnisse vorliegender Arbeit lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen:

1. Die experimentelle Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeiten bei 100° ist im allgemeinen praktisch gut ausführbar, und die Inversionskonstante (spezifische Inversionsgeschwindigkeit), welche der vollständigen Inversion entspricht, ist 17·92.

2. Die Temperaturkoëffizienten der Inversion (prozentische Zunahmen der Inversionskonstanten pro Grad) sind für irgend ein bestimmtes Temperaturintervall gleich oder nahezu gleich für alle Säuren.

3. Die elektrolytische Dissociation der organischen und anorganischen Säuren ist im allgemeinen von der Temperatur nahezu unabhängig, wenigstens was das Temperaturintervall 25—100° anbetrifft.

4. Die Abspaltung des Wasserstoffs bei den sauren Salzen zweibasischer, organischer Säuren ist verhältnismässig gering, indem sie für Konzentrationen, die kleiner sind als 1 g-Molekel in 256 Litern, selten ein Prozent überschreitet und bis auf 0·03 Prozent bei Verdünnungen von 32 Litern bei den Salzen der zusammengesetzteren Fettsäuren hinabsinkt.

5. Die Dissociation der Wasserstoffionen findet bei all diesen sauren Salzen nach demselben Gesetz statt.

6. Diese Dissociation folgt dem einfachen Gesetze der gewöhnlichen Dissociation nicht, was unmittelbar daraus ersichtlich ist, dass die Dissociationsgrade dem Volumen beinahe proportional sind, statt der Quadratwurzel aus dem Volumen. (Der zurückdrängende Einfluss des Zuckers strebt ja im Gegenteil diese direkte Proportionalität zu vermindern.)

7. Die sauren Eigenschaften der sauren Natriumsalze der Säuren der Oxalsäurereihe ordnen sich in dieselbe Reihenfolge wie die der

freien Säuren, d. h. in die natürliche Anordnung der homologen Reihe. Wenn man aber die Glieder verschiedener Reihen in Betracht zieht, so gilt diese übereinstimmende Reihenfolge keineswegs. Verständliche Beziehungen zur Konstitution sind zunächst nicht zu erkennen.

Vorstehende Arbeit wurde im hiesigen II. chemischen Laboratorium ausgeführt. Hier am Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, meinen wärmsten Dank auszusprechen für das überaus freundliche Interesse, das er mir während der experimentellen Durchführung derselben immer zu teil werden liess.

Leipzig, physik.-chem. Universitätslaboratorium, Juni 1892.

Über die Gasdichte der Halogenwasserstoffsäuren bei niederer Temperatur.

Von

Heinrich Biltz.

(Mit 1 Textfigur.)

Durch Grove[1]), Mallet[2]) und bald darauf durch Thorpe und Hambly[3]) ist die Gasdichte der Fluorwasserstoffsäure bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden; dabei hat sich ergeben, dass dieselbe innerhalb des Temperaturintervalls von $+26^{0}$ bis $+88^{0}$ von 51·2—20·6 ($H = 1$) abnimmt, eine Erscheinung, die ihre Erklärung in der Annahme findet, dass das Gas bei niederen Temperaturen aus Molekülen der Formel H_2F_2 besteht (Gasdichte 51·2), die sich bei höheren Temperaturen dissociieren. Gegen $+90$ sind sämtliche Moleküle in die einfacheren Moleküle HF zerfallen (Gasdichte 20·6).

Von den Wasserstoffverbindungen des Chlor, Brom und Jod sind die Gasdichten bisher nur bei höheren Temperaturen, bei der Salzsäure auch bei Weissglut, bestimmt worden. Bei der nahen Verwandtschaft dieser Säuren zur Fluorwasserstoffsäure war es nicht ohne alles Interesse, ihre Gasdichte auch bei niederer Temperatur zu ermitteln, um festzustellen, ob sie ebenso wie die Fluorwasserstoffsäure Doppelmoleküle zu bilden im stande sind. Eine Reihe von Versuchen, welche ich zu diesem Zwecke anstellte, ergab, dass die Dichten der drei Säuren bei Temperaturen, die nur wenig oberhalb des Siedepunktes liegen, dieselben wie bei höheren Temperaturen sind. Demgemäss entspricht die betreffende Molekulargrösse den Formeln HCl, HBr, HJ, und findet eine Verdoppelung wie bei der Fluorwasserstoffsäure nicht statt.

Das Verfahren.[4])

Die Dichte der Halogenwasserstoffsäuren wurde in einem mit kapillarer Zuleitungs- und Ableitungsröhre versehenen Glasgefäss, welches

---

[1]) Grove, Phil. Trans 1869. 173.

[2]) Mallet, Americ. chem. Journn. 3, 189. 1881.

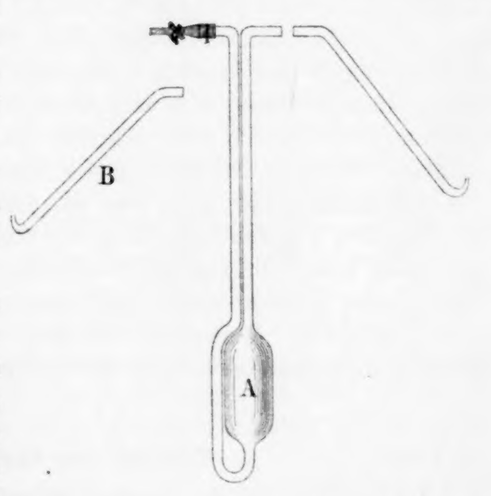
[3]) Thorpe, Hambly, Journ. chem. soc. 53, 765. 1888.

[4]) Abgesehen von einigen Modifikationen ist das Verfahren dasselbe, welches V. Meyer und H. Goldschmidt (B. d. Deutsch. chem. Ges. 15, 1161. 1882) angewandt haben.

auf die Versuchstemperatur gebracht worden war, bestimmt. Unmittelbar nacheinander wurde dies Gefäss mit dem zu untersuchenden Gase und mit Luft gefüllt und die Gewichte beider bestimmt: das Gewicht der Halogenwasserstoffsäure wurde durch Titration der von Wasser absorbierten Säure ermittelt, die Luft wurde durch einen Strom luftfreier Halogenwasserstoffsäure ausgetrieben und in einem graduierten Messrohr über Wasser aufgefangen; aus ihrem Volumen wurde ihr Gewicht berechnet. Der Quotient beider Gewichte ist die gesuchte Dichte.

Es wurde z. B. durch Titration bestimmt, dass bei einem Versuch 0·05161 g Salzsäure im Apparat enthalten waren; das Volumen der ausgetriebenen Luft betrug auf Normalbedingungen umgerechnet 32·97 ccm, ihr Gewicht demnach 0·04253 g; hieraus berechnet sich die Dichte des Salzsäuregases zu $\frac{0{\cdot}05161}{0{\cdot}04253} = 1{\cdot}213$.

Die Anordnung und Dimensionen des bei den Bestimmungen mit Salzsäure verwandten Apparates waren die folgenden. An ein pipettenartiges Gefäss A von 2·5 cm Weite und etwa 7 cm Höhe war oben und unten je ein dickwandiges Kapillarrohr von 0·1 cm innerer und 0·6 cm äusserer Weite angesetzt. Das untere Glasrohr war zweimal gebogen und führte, wie die Figur zeigt, dem oberen parallel nach oben. Etwa 16 cm vom Gefäss entfernt waren beide Rohre rechtwinklig auseinander gebogen und 4 bis 5 cm weiter scharf abgeschnitten. Das eine — in der Figur links gezeichnete — Rohrende konnte mit einem Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen werden; an das andre war ein zweimal gebogenes Ableitungsrohr so angesetzt, dass Glas dicht an Glas stiess. Durch den Gummischlauch wurde das getrocknete Salzsäuregas in den Apparat geleitet und die Luft aus ihm verdrängt. Nach Verschluss des Quetschhahnes wurde das Ableitungsrohr in etwa 50 ccm Wasser getaucht und nun das Salzsäuregas durch getrocknete Luft oder Wasserstoffgas in dieses Wasser getrieben. War alle Salzsäure ausgetrieben, so wurde das Rohrende ab-



gespritzt und die Säure mit $^1/_{10}$-N Natronlauge titriert. Zur Bestimmung der Luftmenge, die der Apparat unter den gleichen Versuchsbedingungen fasste, wurde das Ableitungsrohr des nun mit Luft gefüllten Apparates unter eine mit Wasser gefüllte Messröhre gebracht; durch das mit Gummischlauch und Quetschhahn versehene Rohrende wurde ein Salzsäurestrom in den Apparat geleitet und durch ihn die Luft in das Messrohr getrieben. Hierdurch wurde der Apparat wieder mit Salzsäure gefüllt und zu einer zweiten Bestimmung vorbereitet, deren je mehrere hintereinander vorgenommen wurden.

Dasselbe Verfahren konnte jedoch bei der Jod- und Bromwasserstoffsäure nicht angewandt werden, weil diese schweren Gase nicht leicht vollkommen durch einen unten in den Apparat eingeführten Luftstrom nach oben herausgetrieben werden können. Ich versah deshalb das bei den ersten Versuchen mit Schlauch und Quetschhahn versehene (links gezeichnete) Rohrende ebenfalls mit einem Ableitungsrohr B, leitete durch dieses die schweren Gase in das Bestimmungsgefäss, in das sie von unten eintraten, die leichtere Luft also unschwer verdrängten. War der Apparat gefüllt, so entfernte ich von beiden Rohrenden die Zu- und Ableitungsschläuche, wobei eine kurze Zeit hindurch beide Rohre offen blieben; bei der geringen Weite derselben war jedoch ein merkliches Herausdiffundieren von Gas nicht zu befürchten. Den Luftstrom dagegen, der die oberen Gase verdrängen sollte, führte ich in entgegengesetzter Richtung durch den Apparat, so dass das Säuregas durch dasselbe Rohr wieder austrat, durch das es eingetreten war. Hierdurch war einer Vermischung von Gas und Luft möglichst vorgebeugt und eine sichere und schnelle Füllung und Entleerung des Apparates ermöglicht.

Selbstverständlich muss man bei dieser Anordnung des Versuches ein Eintreten von Feuchtigkeit in den Apparat, wie es leicht vorkommen kann, vollständig verhindern. Die gute Übereinstimmung der ersten und späteren Versuche einer jeden Versuchsreihe zeigt, dass dies in der That geglückt ist. Wesentlich erleichtert wird das Arbeiten, wenn zwei Personen sich beim Auswechseln der Schläuche etc. in die Hände arbeiten.

Volumen der Apparate.

Um aus der bei den einzelnen Versuchen im Apparat enthaltenen Luftmenge die jedesmalige Versuchstemperatur zu berechnen, musste der Inhalt der Apparate bei 0°, 760 mm bestimmt werden. Dies geschah durch Austreiben des Luftinhaltes des auf eine bestimmte, genau gemessene Temperatur gebrachten Apparates mit Salzsäuregas, wie es

V. Meyer und H. Goldschmidt (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **15**, 141. 1882) angegeben haben. Die zur Umrechnung zu verwendende Formel findet sich ebendaselbst angegeben, abgesehen von einer geringen Modifikation, die darin besteht, dass bei den damaligen Versuchen ein Kompensator verwendet wurde, bei unseren Versuchen aber nicht.

Volumen des Apparates A (benutzt zur Dichtebestimmung der Salzsäure). Aus dem auf 19·6° gebrachten Apparat wurden in 5 Versuchen folgende Volumen Luft ausgetrieben: 24·1; 24·2; 24·2; 24·2; 24·1, gemessen bei 19·6°, 768 mm Druck.

Demnach ist das Volumen des Apparates A bei 0°, 760 mm 23·86 ccm.

Volumen des Apparates B (benutzt zur Dichtebestimmung der Brom- und Jodwasserstoffsäure).

1) Aus dem auf 19·6° gebrachten Apparat wurden in vier Versuchen je 24·1 ccm Luft ausgetrieben, gemessen bei 19.6 °, 768 mm.

2) Aus dem auf + 0.3° gebrachten Apparat wurde in vier Versuchen je 25·7 ccm Luft ausgetrieben, gemessen bei 19·6°, 768 mm.

Hieraus berechnet sich das Volumen des Apparates B bei 0°, 760 mm zu 23·79 und zu 23·72 ccm, im Mittel zu 23·75 ccm.

Da der Inhalt der Zu- und Ableitungskapillaren im Vergleich zu dem Inhalt des Dichtebestimmungsgefässes nur sehr gering war, die zu messenden Temperaturintervalle ferner nicht gross waren, so konnte ein nur unbedeutender Fehler aus dem Umstand entspringen, dass die in eben diesen Kapillaren befindliche Luft nicht die Versuchstemperatur zeigte, die Berechnung also einen zu niedrigen Wert ergab. Aber auch dieser geringe Fehler konnte in einfacher und doch genügender Weise dadurch ausgeglichen werden, dass sowohl von dem Volumen des Apparates bei 0°, 760 mm als auch von dem auf Normalbedingungen reduzierten Luftinhalt des Apparates beim Versuch beide Male die Grösse des Kapillareninhaltes abgezogen wurde; die dabei gemachte Voraussetzung, dass die Temperatur dieser Teile bei beiden Bestimmungen etwa die gleiche sei, kann für den vorliegenden Fall als zulässig angenommen werden. Diese Korrektur ist allerdings nicht ganz genau, aber bei dem geringen Volumen der Röhren — es handelt sich um etwa 0·5 ccm — vollkommen ausreichend; denn wie eine Berechnung leicht ergiebt, ist der Unterschied zwischen der so korrigierten und der nicht korrigierten Temperaturmessung bei der am weitesten von 0° entfernten überhaupt festgestellten Temperatur nur 1·1°. Durch Ausmessen mit Quecksilber wurde der Inhalt der nicht die Versuchstemperatur zeigenden Halsteile vom Apparat A als 0·55, vom Apparat B als 0·44 cbc ermittelt. Hieraus ergiebt sich, dass das Volumen des Apparates ohne die Halsteile, sowohl

wenn man die mit Apparat A als auch die mit Apparat B gefundenen Zahlen zu Grunde legt, das gleiche nämlich 23·31 ccm ist.

Die Substanzen.

Die zu den Bestimmungen benutzten Gase waren sämtlich mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Die Salzsäure wurde im Kippschen Apparat aus Salmiak und Schwefelsäure entwickelt. Zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure diente mit bestem Erfolg das in Graham-Otto's Lehrbuch der Anorganischen Chemie Bd. II, Abt. 1, S. 407 angegebene Verfahren, nach dem zu einem Teil roten Phosphors, der mit Sand versetzt und mit konzentrierter wässriger Bromwasserstoffsäure befeuchtet ist, die zehnfache Menge ebenfalls mit konzentrierter wässriger Bromwasserstoffsäure verdünnten Broms tropfenweise gegeben wird; durch geeignetes Regulieren des Zuflusses kann man die anfangs etwas lebhafte Entwickelung leicht mässigen. Das entwickelte Gas wurde über gelben Phosphor geleitet und so vom mitgerissenen Brom befreit.

Die Jodwasserstoffsäure wurde durch sehr schwaches Erwärmen einer Mischung von Phosphortrijodid mit der berechneten Menge Wasser hergestellt und durch Leiten über feuchten roten Phosphor vom mitgerissenen Jod, weiterhin durch Phosphortrijodid von mitgerissener Feuchtigkeit befreit. Etwas Jodphosphonium sublimiert dabei in den oberen Teil des Entwicklungsgefässes und in die Trockenröhren, kondensiert sich aber dort vollkommen, namentlich wenn man das Gas, ehe es über Phosphorpentoxyd geleitet wird, durch ein stark gekühltes Reagensrohr leitet. Sämtliche Gase wurden vor dem Versuch so lange durch die Reinigungs- und Trockenapparate geleitet, bis sie nur noch minimale Spuren von Luft beigemengt enthielten.

Chlorwasserstoffsäure.

Da der Verflüchtigungspunkt der Chlorwasserstoffsäure zufolge den Faraday'schen[1]) Tensionsbestimmungen bei etwa — 95° liegen muss — eine genaue Siedepunktsbestimmung fehlt bisher noch — wurde ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther zur Abkühlung des Dichtebestimmungsgefässes benutzt. Dies Gemisch befand sich in einem etwa 15 cm hohen, 10 cm weiten, dünnwandigen Becherglas, welches in einem etwas weiteren zweiten Becherglas hing. Der zwischen beiden Gläsern

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 56, 154. 1845.

befindliche Luftraum verhinderte eine zu starke Wärmeabgabe nach aussen; hierdurch gelang es mit einer einmaligen Füllung des inneren Glases während etwa einer Stunde eine konstante Temperatur zu erhalten.

Temperaturmessung.

Der Apparat enthielt bei der Versuchstemperatur im Mittel[1]) von 4 Versuchen 35·23 ccm Luft, gemessen bei 15.5° und 765·5 mm Druck, resp. 33·00 ccm gemessen bei 0°, 760 mm.

Hieraus berechnet sich unter Anwendung der oben erwähnten Korrektur für die zu messende Temperatur der Wert — 77·1°.

Dichtebestimmung.

Es wurden zum Titrieren der aufgefangenen Salzsäure in vier Versuchen 14·18; 13·95; 13·9; 14·0 ccm $^1/_{10}$-N Natronlauge verbraucht. Die entsprechenden verdrängten Luftvolumina betrugen 35·2; 35·3; 35·2; 35·2 ccm, gemessen bei 15·5°, 765·5 mm.

Hieraus berechnen sich für die Dichte des Salzsäuregases bei — 77° die Werte

	1·213
	1·190
	1·187
	1·198
im Mittel	1·197

Der für die Molekulargrösse HCl berechnete Wert ist 1·258; demgemäss beträgt die Abweichung — 0.061.

Bromwasserstoff.

Da nach den Angaben Faradays[2]) Bromwasserstoff bei etwa — 70° sich verflüssigt, ich auch Gelegenheit hatte zu beobachten, dass bei der durch Verdampfen fester Kohlensäure erzeugten Temperatur eine Kondensation des Gases leicht erfolgt, so musste eine höhere Versuchstemperatur gewählt werden. Ich nahm die durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz erzeugte Temperatur von — 15° und die durch ein Gemisch von Eis und Rhodankalium erzeugte Temperatur von etwa — 30°. Bei beiden zeigte sich der normale Wert für die Dichte des Gases.

---

[1]) Die bei den verschiedenen Versuchen ausgetriebenen Volumina sind je in dem Abschnitt „Dichtebestimmung“ einzeln aufgeführt.

[2]) Faraday, Annalen der Chemie und Pharmacie, **56**, 154. 1845.

Erste Versuchsreihe. — Eis mit Kochsalz.

Temperaturmessung.

Der Apparat enthielt bei der Versuchstemperatur im Mittel von sechs Versuchen 27·78 ccm Luft, gemessen bei 22·1°, 762 mm, d. h. 25·09 ccm gemessen bei 0°, 760 mm. Hieraus berechnet sich unter Anwendung der oben erwähnten Korrektur für die zu messende Temperatur der Wert — 14·9°.

Dichtebestimmung.

Es wurde zum Titrieren des aufgefangenen Bromwasserstoffgases in vier Versuchen 11·75; 11·8; 11·85; 12·3; 12·1; 11·94 ccm $^1/_{10}$-N Natronlauge verbraucht. Die entsprechenden verdrängten Luftvolumina betragen 28·3; 27·7; 27.9; 27·7; 27·8; 27·5 ccm, gemessen bei 22·1°, 762 mm.

Hieraus berechnen sich für die Dichte des Bromwasserstoffgases bei — 15° die Werte

	2.887
	2·962
	2·953
	3·088
	3·026
	3·019
im Mittel	**2·989**

Da der für die Molekulargrösse HBr berechnete Wert 2·770 beträgt, so ist die Abweichung nur + 0·219.

Zweite Versuchsreihe. — Eis mit Rhodankalium.

Temperaturmessung.

Der Apparat enthielt bei der Versuchstemperatur im Mittel von vier Versuchen 28·82 ccm Luft, gemessen bei 19°, 761 mm, d. h. 26·41 ccm Luft gemessen bei 0°, 760 mm. Hieraus berechnet sich unter Anwendung der oben erwähnten Korrektur für die zu messende Temperatur der Wert — 28·1°.

Dichtebestimmung.

Es wurden zum Titrieren des aufgefangenen Bromwasserstoffgases in vier Versuchen 12·1; 12·1; 12·0; 12·15 ccm $^1/_{10}$-N Natronlauge verbraucht. Die entsprechenden verdrängten Luftvolumina betrugen 28·9; 28·8; 28·9; 28·7 ccm, gemessen bei 19°, 761 mm.

Hieraus berechnen sich für die Dichte des Bromwasserstoffgases bei — 28° die Werte

	2·869
	2·879
	2·845
	2·901
im Mittel	**2·873**

Der für die Molekulargrösse *HBr* berechnete Wert ist 2·770, so dass die Abweichung nur + 0·103 beträgt.

Jodwasserstoff.

Über die Verflüssigungstemperatur des Jodwasserstoffs fehlt ebenfalls jede Angabe. Bei — 51° wird er nach Faraday's Beobachtungen fest. Den vorliegenden Tensionsbestimmungen zufolge muss sein Siedepunkt bei etwa — 30° liegen. Deshalb wurde die Dichte einmal bei der Temperatur einer Eis-Kochsalzmischung, das zweite Mal bei der durch eine Eis-Rhodankaliummischung hervorgebrachten Temperatur bestimmt.

Erste Versuchsreihe. — Eis-Kochsalzmischung.

Temperaturmessung.

Der Apparat enthielt bei der Versuchstemperatur im Mittel von drei Versuchen 27·9 ccm Luft, gemessen bei 19·0°, 762 mm, d. h. 24·82 ccm Luft gemessen bei 0°, 760 mm. Hieraus berechnet sich unter Anwendung der oben beschriebenen Korrektur für die zu messende Temperatur der Wert — 16·7°.

Dichtebestimmung.

Es wurden zum Titrieren des aufgefangenen Jodwasserstoffgases in drei Versuchen 11·75; 11·54, 11·61 ccm $^1/_{10}$-*N* Natronlauge verbraucht. Die entsprechenden verdrängten Luftvolumina betrugen 28·0; 27·8; 27·9 ccm, gemessen bei 19·0°, 762 mm.

Hieraus berechneten sich für die Dichte des Jodwasserstoffgases bei — 17° die Werte

	4·598
	4·549
	4·560
im Mittel	**4·569**

Der für die Molekulargrösse *HJ* berechnete Wert ist 4·423; demnach beträgt die Abweichung + 0·146.

Zweite Versuchsreihe. — Eis-Rhodankaliummischung.

Temperaturmessung.

Der Apparat enthielt bei der Versuchstemperatur im Mittel von sechs Versuchen 28·73 ccm Luft, gemessen bei 20·3°, 759·2 mm, d. h. 26·08 ccm Luft, gemessen bei 0°, 760 mm. Hieraus berechnet sich unter Anwendung der oben beschriebenen Korrektur für die zu messende Temperatur der Wert —24·9°.

Dichtebestimmung.

Es wurden zum Titrieren des aufgefangenen Jodwasserstoffgases in sechs Versuchen 12·0; 12·1; 12·15; 12·22; 12·18; 12·16 ccm $^1/_{10}$-N Natronlauge verbraucht. Die entsprechenden verdrängten Luftvolumina betragen 28·6; 28·6; 28·85; 28·9; 28·8; 28·65 ccm, gemessen bei 20·3°, 759·2 mm.

Hieraus berechnen sich für die Dichte des Jodwasserstoffgases bei —17° die Werte

	4·379
	4·624
	4·710
	4·729
	4·633
	4·639
im Mittel	**4·619**

Der für die Molekulargrösse HJ berechnete Wert ist 4·423; demnach beträgt die Abweichung + 0·196.

Wenngleich die Siedepunkte der drei Säuren nicht genau bestimmt sind, ist es doch sicher, dass die eben beschriebenen Versuche nur wenig oberhalb derselben angestellt sind. Bei der Chlorwasserstoffsäure ist die Dichte höchst wahrscheinlich noch nicht 20°, bei der Bromwasserstoffsäure etwa 40° und bei der Jodwasserstoffsäure kaum 10° oberhalb derselben bestimmt worden. Da sich in keiner der drei Versuchsreihen eine irgend erhebliche, nicht durch Versuchsfehler erklärliche Steigerung der Dichtezahlen ergeben hat, so ist eine Verdichtung der Gase unter Bildung komplizierterer Moleküle, wie sie bei der Fluorwasserstoffsäure beobachtet worden sind, ausgeschlossen. Vielmehr ist die Molekulargrösse bei allen Temperaturen, bei denen noch die Substanzen bestehen können, durch die Formeln HCl, HBr, HJ wiederzugeben.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

Studien zur Energetik[1]).

Von

W. Ostwald.

(Aus den Berichten der math.-phys. Klasse der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften 1892, S. 211. Sitzung vom 13. Juni 1892.)

II. Grundlinien der allgemeinen Energetik.

1. Der erste Hauptsatz.

Die Begriffe, welche allein auf sämtliche Gebiete der messenden Wissenschaften Anwendung finden, sind Raum, Zeit und Energie. Diese Bedeutung der beiden ersten ist seit Kant ausser Zweifel; dass die Energie ein Recht darauf besitzt, neben ihnen genannt zu werden, folgt daraus, dass sie vermöge des Gesetzes ihrer Umwandlung und quantitativen Erhaltung eine messbare Beziehung zwischen sämtlichen Gebieten der natürlichen Erscheinungen ermöglicht; ihr ausschliessliches Recht, neben Raum und Zeit genannt zu werden, liegt darin begründet, dass ausser der Energie kein weiterer Allgemeinbegriff bekannt ist, welcher auf alle Gebiete Anwendung findet.

Während wir die Zeit als unbedingt fliessend, den Raum als unbedingt ruhend anschauen, finden wir die Energie in beiden Zuständen erscheinen; alles Geschehen ist in letzter Instanz nichts als eine Veränderung der Energie.

Die Energie kann an einem Orte kleiner werden und verschwinden, an einem anderen Orte wachsen. Erfahrungsgemäss ist die Verminderung der Energie an einem Orte stets mit einer numerisch gleichen Vermehrung an einem anderen Orte verbunden; den Ausdruck dieser Erfahrung bildet der erste Hauptsatz der Energetik, welcher vor nunmehr 50 Jahren von J. R. Mayer entdeckt worden ist, und lautet: Die Gesamtmenge der Energie ist konstant. Wenn an einem Orte Energie verschwindet, so muss zwar welche an einem anderen Orte erscheinen; es ist aber nicht notwendig, dass dies in gleicher Gestalt geschieht. Man drückt die Thatsache, dass eine andere Art Energie für die verschwundene erscheint, durch das Wort Umwandlung aus.

---

[1]) Vgl. diese Zeitschr. 9, 563. 1892.

Das fragliche Gesetz lautet dann folgendermassen: Wandelt sich eine bestimmte Menge der Energie A in eine andere Form B, und diese in die Form C um, so wird die gleiche Menge von C erhalten, als wenn A sich unmittelbar in C verwandelt hätte. Nennt man die bei der Umwandlung entstehenden Energiemengen äquivalent, so lässt sich der erste Hauptsatz aussprechen: Zwei Energiemengen, welche einzeln einer dritten äquivalent sind, sind auch einander äquivalent.

Wenn endlich eine Vorrichtung, in welcher durch irgend welche Vorgänge beständig Arbeit oder allgemein Engergie ohne entsprechenden Verbrauch anderer Energie erzeugt werden könnte, ein perpetuum mobile erster Art[1]) genannt wird, lässt sich die erfahrungsmässige Grundlage des ersten Hauptsatzes kurz folgendermassen aussprechen:

Ein perpetuum mobile erster Art ist unmöglich.

Der analytische Ausdruck dieser Beziehungen ist ein sehr einfacher. Ist a die (in eigenem Mass gemessene) Menge der Energie A, welche verschwindet, und b die (wiederum in eigenem Mass gemessene) Menge der Energie B, welche entsteht, so gilt zunächst

$$a = f(A, B)\, b,$$

welche Gleichung ausdrückt, dass beide Grössen a und b einander proportional sind. Der Faktor $f(A, B)$ hängt von der Beschaffenheit der beiden Energien A und B ab, und zwar ist er aus jedem Umwandlungsversuch zu bestimmen, bei welchem die Mengen a und b gemessen werden, indem

$$f(A, B) = \frac{a}{b}$$

ist.

Bestimmt man ebenso den Umwandlungsfaktor $f(B, C)$ für die Energien B und C, so folgt in gleicher Weise

$$f(B, C) = \frac{b}{c}\cdot$$

Durch Multiplikation folgt

$$f(A, B) \cdot f(B, C) = \frac{a}{b} \cdot \frac{b}{c} = \frac{a}{c}\cdot$$

Nun ist definitionsgemäss $\frac{a}{c} = f(A, C)$, und wir haben

$$f(A, B) \cdot f(B, C) = f(A, C).$$

Dies ist der Ausdruck für die zweite Form des ersten Hauptsatzes.

Es ist offenbar am einfachsten, die willkürlichen Einheiten der Energie in ihren verschiedenen Formen so zu wählen, dass alle Fak-

[1]) Das Schema eines perpetuum mobile zweiter Art wird weiter unten dargelegt werden.

toren $f(A, B)$ u. s. w. gleich Eins werden; für die folgenden Erörterungen soll angenommen werden, dass dies geschehen ist. Als Bezugseinheit dient die der Bewegungsenergie. Dieselbe entspricht der Formel $E_k = {}^1/_2\, mv^2$, die Einheit der Energie ist also gleich der doppelten Menge der in einem Gramm Masse, welche sich mit der Geschwindigkeit von 1 cm in der Sekunde bewegt, enthaltenen Energie.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass die Umwandlung einer Energie gleichzeitig in mehrere andere stattfinden kann. Nennt man a die ursprüngliche, $b', b'', b'''\ldots$ die umgewandelten Energiemengen, so kann man a in Summanden $a_1, a_2, a_3\ldots$ zerlegen, welche den Bedingungen entsprechen

$$a_1 = b',$$
$$a_2 = b'', \text{ etc.}$$

(wobei die eben gemachten Feststellungen bezüglich der Umwandlungsfaktoren angenommen sind), und wir haben die Summe

$$a = b' + b'' + b''' + \ldots$$

Auf gleiche Weise können verschiedene Energiearten A sich in eine gleiche B, oder im allgemeinsten Falle verschiedene Arten A in verschiedene B verwandeln; die Gleichung lautet dann

$$\Sigma a = \Sigma b,$$

oder

$$\Sigma b - \Sigma a = 0.$$

Hierbei ist alle Energie als wesentlich positiv gerechnet; das positive Zeichen bezieht sich auf entstandene, das negative auf verschwundene Energiemengen.

2. Der zweite Hauptsatz.

Der erste Hauptsatz der Energetik bezweckt den Ausdruck der Thatsache, dass die Energie eine selbständige, in allen ihren Erscheinungsformen gleichartige Grösse ist, deren Gesamtbetrag sich als unveränderlich erweist, und deren verschiedenartige Beschaffenheit sich daher am anschaulichsten unter der Ausdrucksform einer wechselseitigen Umwandlung der verschiedenen Arten der Energie darstellen lässt. Es entsteht nun, nachdem diese Umwandlungen in Bezug auf ihre Bilanz durch den ersten Hauptsatz geregelt sind, die Frage nach den Ursachen, welche das Eintreten solcher Umwandlung veranlassen oder verhindern. Die Beantwortung dieser Frage ist der Inhalt des zweiten Hauptsatzes der Energetik.

Wenn wir zunächst unsere Betrachtungen auf den einfachsten Fall beschränken, dass nur eine Art Energie vorhanden ist, so wird die ein-

fachste Umwandlung, die möglich ist, darin bestehen, dass an einem Orte ein gewisser Betrag verschwindet, wobei dem ersten Hauptsatze gemäss an einem anderen Orte der gleiche Betrag erscheinen muss. Die Erfahrung lehrt, dass in gewissen Fällen solche Übergänge der Energie eintreten, in anderen nicht. Um diese Verhältnisse auszudrücken, werden wir der Energie eine bestimmte Eigenschaft zuschreiben, die wir, ohne weitere Voraussetzungen zu machen, ihre Intensität nennen wollen. Die Intensität der Energie soll in dem Falle als gleich angesehen werden, wenn kein Übergang erfolgt; findet ein solcher statt, so soll der Energie in dem Gebiete, in welchem sie sich vermindert, eine höhere, in dem Gebiete, in welchem sie sich vermehrt, eine niedere Intensität zugeschrieben werden.

Wenn zwischen zwei Gebieten A und B kein Übergang der Energie stattfindet, so soll dieser Zustand als der des Gleichgewichts der Energie bezeichnet werden.

Als allgemeinster Erfahrungssatz bezüglich der Übergänge der Energie kann nun der folgende ausgesprochen werden:

Zwei Gebilde, die einzeln mit einem dritten im Energiegleichgewicht sind, sind auch untereinander im Gleichgewicht.

Ein anderer Ausdruck dieses Erfahrungssatzes ergiebt sich, wenn wir den oben definierten Begriff der Intensität benutzen; er lautet:

Zwei Intensitäten, die einzeln einer dritten gleich sind, sind untereinander gleich.

Die sehr ausgedehnte Erfahrung, auf welche dieser Satz begründet ist, tritt am deutlichsten ins Bewusstsein, wenn man den Satz als ungültig annimmt. Um eine Anschauung zu haben, betrachten wir die Energieform der Wärme. Wir bringen den Körper A mit einem Körper C in Berührung, und ebenso einen anderen Körper B mit C, bis die Wärme zwischen A und C, sowie zwischen B und C nicht mehr übergeht. Wären alsdann A und B nicht im Gleichgewicht, so würde, wenn wir nunmehr A und B in Berührung bringen, ein Wärmeübergang erfolgen; wir nehmen an, dass A Wärme dabei verliert, welche nach B übergeht. Dadurch würde aber alsbald das Gleichgewicht zwischen A und C, sowie zwischen B und C gestört werden, Wärme würde von C nach A gehen, um den Verlust zn ersetzen, und von B würde der Überschuss nach C abfliessen. Dadurch ist wiederum das Gleichgewicht zwischen A und B gestört, und der Vorgang müsste sich bis ins unbegrenzte wiederholen.

Nennen wir eine derartige Anordnung, bei welcher sich die Energie ohne äusseren Anlass in Bewegung setzt und darin erhält (während

ihre Menge konstant bleibt) ein perpetuum mobile zweiter Art, so können wir den fraglichen Erfahrungssatz auch folgendergestalt aussprechen:

Ein perpetuum mobile zweiter Art ist unmöglich.

Diese nur in der Form verschiedenen Sätze sind der Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der Energetik. Beide Sätze sind als die zur Zeit allgemeinsten empirischen Naturgesetze anzusehen, welche sämtliche Erscheinungen der natürlichen Welt regeln.

Der zweite Hauptsatz ist zunächst nur für den Übergang einer Art Energie von einem Orte zum andern ausgesprochen worden. Er gilt in angemessen veränderter Gestalt auch für die Umwandlung der verschiedenen Energiearten ineinander, doch setzt sein Ausspruch für allgemeinere Bedingungen einige Untersuchungen und Begriffsbestimmungen voraus, zu denen wir jetzt übergehen wollen.

3. Die Faktoren der Energie.

Die Intensität der Energie ist als eine Grösse definiert worden, welche in einem Raume abnimmt, welcher Energie verliert, und zunimmt, wo sich die Energie vermehrt. Durch die Thatsache des Energieüberganges lässt sich eine Stufenleiter der Intensität bestimmen, indem wir höhere, niedere und gleiche Werte erkennen und unterscheiden können. Der Satz, dass zwei Intensitäten, die einer dritten gleich sind, es auch untereinander sind, bedingt, dass diese Stufenleiter für eine gegebene Art der Energie eine allgemeingültige ist. Die Abstände dieser Stufen sind zunächst willkürlich; sie sollen so bestimmt werden, dass gleichen Zu- oder Abnahmen der Energie in einem gegebenen Gebilde gleiche Zu- oder Abnahmen der Intensität entsprechen. Unter dieser Voraussetzung kann man die in einem gegebenen Gebilde vorhandene Energie ihrerseits als proportional ihrer Intensität ansetzen. Nennen wir die Energie E, ihre Intensität i, so schreiben wir definitionsgemäss

$$E = ci,$$

wo c der Proportionalitätsfaktor ist und die Zählung der Intensitäten bei $E = 0$ beginnt.

Die Grösse c misst die Energiemenge, welche bei gegebener Intensität i in einem Gebilde vorhanden ist. Sie kann daher passend als der Kapazitätsfaktor der Energie oder die Kapazität des Gebildes für Energie bezeichnet werden.

Da die eben durchgeführte Entwicklung sich nur auf die in den beiden Hauptsätzen fixierten allgemeinen Eigenschaften der Energie

stützt, so kann man die Zerlegbarkeit in einen Intensitäts- und einen Kapazitätsfaktor gleichfalls als eine allgemeine Eigenschaft der Energie ansehen, welche bei der Untersuchung jeder Art Energie vorausgesetzt werden darf.

Der Erfahrung sind die absoluten Beträge der Energie eines gegebenen Gebildes im allgemeinen nicht zugänglich. Die experimentelle Feststellung der Zahlenwerte in der Gleichung $E = ci$ ist somit nicht ausführbar. Wohl aber dürfen die Änderungen der Energie als messbar vorausgesetzt werden. Aus

$$E = ci$$

folgt

$$dE = c\,di + i\,dc.$$

Wird die Gleichung zerlegt in

$$dE = c\,di \quad (c \text{ konstant}), \tag{a}$$

$$dE = i\,dc \quad (i \text{ konstant}), \tag{b}$$

so wird die Möglichkeit ersichtlich, durch gleichzeitige Messung der Änderungen dE und di, resp. dc auch die absoluten Werte von c und i zu ermitteln. In dem Falle, dass beide Gleichungen (a) und (b) experimentell herstellbar sind, lässt sich c und i ermitteln, und somit auch ihr Produkt, der Gesamtbetrag der fraglichen Energie. Doch sind die Fälle häufig, in welchen die in der einen oder andern Gleichung angenommenen Änderungen nicht möglich sind; dann muss man auf die Bestimmung des entsprechenden Faktors verzichten.

4. Die Arten der Energie.

Nicht zu dem Zwecke, eine vollständige Zusammenstellung aller Energiearten zu geben, sondern nur zu dem praktischen Behufe, für die nachfolgenden Erörterungen anschauliches Material zu liefern, ist die nachstehende vorläufige Tabelle der Energieformen hier mitgeteilt. Eine systematische Tabelle lässt sich nämlich erst entwerfen, nachdem die auffälligen und charakteristischen Verschiedenheiten der Energiearten und ihrer Faktoren an der Hand der später darzulegenden allgemeinen Beziehungen der Energiefaktoren untersucht und festgestellt worden sind, wobei sich denn auch die weitere Aussicht ergiebt, aus dem Vorkommen etwaiger Lücken in einer derartigen systematischen Tabelle auf die Möglichkeit und Beschaffenheit zur Zeit noch unbekannter Energieformen Schlüsse zu ziehen.

Von den sämtlichen Energiearten lassen sich zunächst die mechanischen aussondern, zu deren Bestimmung ausser der Einheit der Energie selbst nur noch die Einheiten des Raumes (der Länge) und der

Zeit erforderlich sind. Und zwar bilden sie die beiden Gruppen der kinetischen oder Bewegungsenergie und der Raumenergie, welche in die drei Unterabteilungen der Distanz-, Flächen- und Volum-Energie zerfällt. Die mechanischen Energien und ihre Faktoren sind daher:

Energie	Kapazität	Intensität
A. Bewegungsenergie	Masse	Geschwindigkeits-quadrat
	Bewegungsgrösse	Geschwindigkeit
B. Raumenergie		
a. Distanzenergie	Strecke	Kraft
b. Flächenenergie	Fläche	Flächenspannung
c. Volumenergie	Volum	Druck

Die Bewegungsenergie $m\frac{v^2}{2}$ lässt sich auf zwei Arten in Faktoren zerlegen. Die wichtigste Zerlegung ist Masse und (halbes) Geschwindigkeitsquadrat, eine sekundäre in Bewegungsgrösse mv und Geschwindigkeit $^1/_2\, v$, die unter bestimmten Umständen anwendbar ist, aber unter dem Nachteile steht, dass beide Faktoren voneinander nicht unabhängig sind.

Die Raumenergie muss, wie geschehen, in drei Unterabteilungen geschieden werden. Es ist eines der folgenreichsten Übersehen in der Entwicklung der Wissenschaft, dass man die Distanzenergie für die einzige Form der Raumenergie gehalten und daher ein Bedürfnis empfunden hat, die beiden anderen, ja auch alle nicht mechanischen Energiearten überall auf die erste zurückzuführen.

Von weiteren Energiearten sind zu erwähnen:

Energie	Kapazität	Intensität
C. Wärmeenergie	Wärmekapazität oder Entropie	Temperatur
D. Elektrische Energie	Elektrizitätsmenge	Potential
E. Magnetische Energie	Menge des Magnetismus	Magnetisches Potential
F. Chemische Energie	Verbindungsgewicht	Chemisches Potential oder Affinität
G. Strahlende Energie	Absorptions- resp. Emissionsgrösse	Intensität der Strahlung

Zu dieser Tabelle sind noch folgende Erläuterungen zu machen.

C. Die Kapazitätsgrösse der Wärmeenergie wird Wärmekapazität in dem Falle genannt, dass mit der Zuführung der Energie die Temperatur sich ändert; findet letzteres nicht statt, so ist der Name Entropie üblich.

F. Der Kapazitätsfaktor der chemischen Energie ist wie der der Wärme der Masse und dem Gewicht proportional; es ist aber aus dem gewählten Namen Verbindungsgewicht nicht zu schliessen, dass die chemische Kapazität ihrem Wesen nach ein Gewicht sei. Sie ist dies so wenig, wie sie eine Masse ist; beiden ist sie nur proportional, und der Proportionalitätsfaktor ist wechselnd mit dem, was man die Natur des Stoffes nennt. Im übrigen ist für den Kapazitätsfaktor der chemischen Energie ebensowenig, wie für irgend einen andern Energiefaktor der letzten Tabelle eine „Dimension" in den üblichen Einheiten von Länge, Zeit und Masse angebbar; alle entgegenstehenden Behauptungen beruhen auf willkürlichen Vernachlässigungen und somit auf Irrtum.

Der Intensitätsfaktor der chemischen Energie, deren Zerlegung in Faktoren von Willard Gibbs herrührt, entspricht am meisten dem (bisher allerdings ziemlich unklaren) Begriff der chemischen Affinität, ist aber weiter als dieser.

G. Was endlich die letztgenannte Energieart, die strahlende Energie anlangt, so nimmt sie insofern eine ganz besondere Stellung ein, als sie diejenige Form ist, in welcher die Energie nicht an die Materie gebunden erscheint. Wir werden später sehen, dass der thatsächliche Inhalt des Begriffs der Materie das Vorhandensein gegenseitiger, unveränderlicher Beziehungen zwischen den Faktoren der verschiedenen Energiearten ist; die strahlende Energie ist also diejenige Form, welche solchen Beziehungen nicht unterworfen ist.

Den Kapazitätsfaktor der strahlenden Energie habe ich die Emissionsgrösse genannt; sein Wert wird im allgemeinen durch das Produkt aus der strahlenden Fläche und einem spezifischen Faktor, dem Emissionskoeffizienten, bestimmt. Der Intensitätsfaktor der strahlenden Energie ist diejenige Grösse, welche an zwei Objekten gleich ist, wenn zwischen ihnen kein Energieaustausch durch Strahlung erfolgen soll. Sind zwei Körper einzeln mit einem dritten im Strahlungsgleichgewicht, so sind sie es auch untereinander. Dieser Satz ist die Grundlage des Kirchhoff'schen Gesetzes; dieses folgt mit Notwendigkeit aus dem zweiten Hauptsatze der Energetik.

Im allgemeinen ist die Intensitätsgrösse der Strahlung eine eindeutige Funktion der Temperatur, so dass beide gleichzeitig gleich oder

in gleichem Sinne verschieden sind. Doch giebt es Fälle, nämlich wenn andere Energieformen ausser der Wärme in strahlende Energie übergehen, wo bei gleichen Temperaturen ganz verschiedene Intensitätsgrössen der Strahlung bestehen können, so dass diese keineswegs von der Temperatur allein abhängig ist.

Die strahlende Energie wird oft strahlende Wärme genannt. Es ist dies eine irreführende Bezeichnung, die daher rührt, dass warme Körper sehr leicht Energie in Form von strahlender Energie abgeben. Dies ist aber keine notwendige Beziehung, da strahlende Energie auch aus anderen Formen, z. B. elektrischer und chemischer entstehen kann, ohne dass diese inzwischen in Wärme übergegangen wären. Ebenso verwandelt sich strahlende Energie (wie alle andern Formen) besonders leicht, aber keineswegs ausschliesslich in Wärme. Im übrigen folgen aber beide Energiearten ganz verschiedenen Gesetzen.

Zum Wesen der strahlenden Energie gehört, dass sie eine periodische Erscheinung (meist von äusserst kurzer Periode) ist.

5. Ermittlung der Energiefaktoren.

Von den Faktoren der Energie lässt sich die Intensität am leichtesten erkennen, da sie diejenige Eigenschaft ist, von welcher die Ruhe oder Bewegung der Energie, d. h. alles Geschehen abhängt. Wir sind daher mit dieser Grösse erfahrungsgemäss am frühesten vertraut, und zwar stets noch früher, als mit der betreffenden Art Energie selbst.

Haben wir ein Gebilde, welches fähig ist, von einer bestimmten Energieart (innerhalb gewisser Grenzen) beliebige Mengen zu enthalten, und an welchem die vorhandene Menge der Energie mit irgend einer messbaren Erscheinung so verbunden ist, dass man sie leicht erkennen kann, so haben wir ein Messinstrument für die Intensität der fraglichen Energie. Denn die Menge Energie, welche in diesem Instrument enthalten ist, wenn es mit einem anderweit gegebenen Gegenstand zum Energieaustausch und -gleichgewicht gebracht wird, ist ausschliesslich durch den Wert der Intensität bestimmt, welcher in letzterem herrscht, und ganz unabhängig von dem Gesamtbetrage der Energie in diesem.

Ein solches Instrument gestattet nun, Intensitätsgrössen wieder zu erkennen, sowie grössere und kleinere Intensitätswerte voneinander zu unterscheiden. Im übrigen enthält es, wenn es irgendwie eingeteilt ist, zunächst weder gleiche Intervalle der Intensität, noch auch den Anfangspunkt derselben, sondern es ist nur jedem Wert der Ablesung ein Wert der Intensität eindeutig zugeordnet.

Mit Hilfe eines solchen Intensitätenmessers lassen sich zunächst Kapazitätsgrössen zahlenmässig bestimmen. Es werden an der Skala des Instrumentes zwei Intensitätsgrössen i_1 und i_2 gewählt, wobei $i_1 > i_2$ sei. Bringt man nun zunächst das auf seine Kapazität zu untersuchende Gebilde durch geeignete Zu- oder Abfuhr von Energie auf die Intensität i_1 und misst alsdann die Energiemenge ΔE, welche es beim Übergange auf die Intensität i_2 abgiebt, so ist

$$\Delta E = c(i_1 - i_2)$$

und daher

$$\frac{\Delta E}{i_1 - i_2} = c.$$

Durch Wiederholung dieses Verfahrens an verschiedenen Objekten kann man eine Reihe von Kapazitäten c', c'', c'''... bestimmen, deren Zahlenwerte man kennt. Es ergiebt sich durch ein solches Verfahren eine Skala der Kapazität.

Es seien zwei Kapazitäten gewählt, deren Gleichungen sind

$$\frac{\Delta E'}{i_1 - i_2} = c',$$

$$\frac{\Delta E''}{i_1 - i_2} = c''.$$

Wird nun beim zweiten Objekt die Anfangsintensität so lange geändert, bis beim Übergange auf den Schlusswert i_2 dieselbe Energiemenge abgegeben wird, wie sie das erste Objekt zwischen i_1 und i_2 abgiebt, so haben wir die Gleichungen

$$\frac{\Delta E}{i_1 - i_2} = c', \quad \frac{\Delta E}{i_1'' - i_2} = c'',$$

wo i_1'' der neue Wert von i_1 für das zweite Objekt ist, und es gilt

$$\frac{c'}{c''} = \frac{i_1'' - i_2}{i_1 - i_2} = \frac{\Delta i''}{\Delta i'}.$$

Die Intensitätsunterschiede $\Delta i'$ und $\Delta i''$ verhalten sich umgekehrt wie die Kapazitäten. Hat man letztere beispielsweise im Verhältnis $c' : c'' = 1 : 2$ gewählt, so stellt die Reihe i_2, i_1'', i_1 eine äquidistante Skala der Intensität dar.

Durch Anwendung der Gleichungen

$$i = \frac{dE}{dc} \quad (i \text{ konstant}),$$

$$c = \frac{dE}{dc} \quad (c \text{ konstant})$$

ergiebt sich die Bestimmung der Absolutwerte von i und c, d. h. des Anfangspunktes der Zählung beider Skalen.

Dieses allgemeine Verfahren gilt nur unter der Voraussetzung, dass eine beliebige Variation der Intensitäten wie der Kapazitäten möglich sei. Indessen ist die physische Möglichkeit, die angegebenen Vorgänge durchzuführen, keineswegs bei jeder Art der Energie vorhanden. Es giebt Energiearten, bei denen eine Änderung der Kapazität, andere, bei denen eine Änderung der Intensität nicht möglich ist, endlich auch solche, bei welchen zwar beide geändert werden können, aber nur gleichzeitig in einer bestimmten Weise.

In diesem letzten Falle ist die Energie die Funktion einer Veränderlichen allein.

In dem Falle, dass durch eine Änderung des Energieinhaltes keine Änderung der Kapazität bewirkt werden kann, dass also die Kapazität ihrer Natur nach konstant ist, gilt die Gleichung

$$dE = c\,di$$

und die Skala der Intensitäten ist einfach proportional der der Energiemengen. Die Skala der i lässt sich somit auf sehr einfache Weise bestimmen, dagegen nicht der Anfangspunkt der Zählung. Denn die dazu erforderliche Gleichung

$$i = \frac{dE}{dc}$$

ist nach der Voraussetzung experimentell nicht ausführbar.

Ein Beispiel derartiger Energien ist die lebendige Kraft oder Bewegungsenergie, deren Kapazitätsfaktor Masse genannt wird. Die Masse ist keiner Änderung durch Zu- oder Abfuhr von Energie fähig, die Gleichung $i = \frac{dE}{dc}$ ist also experimentell nicht herstellbar. Demgemäss ist es nicht möglich, von dem Intensitätsfaktor der Bewegungsenergie $\frac{1}{2}v^2$ den absoluten Wert zu ermitteln; zugänglich sind uns nur die Änderungen desselben [1]).

Ganz ähnlich verhält sich der andere Fall, dass i nicht veränderlich ist. Es gelingt dann leicht, den Absolutwert der Intensitäten und ihre Skala zu bestimmen, für die Kapazität sind aber nur die Unterschiede der Erfahrung zugänglich.

Ein derartiger Fall liegt beispielsweise bei der Gravitationsenergie

---

[1]) Die ausserdem hier bestehenden, sehr bemerkenswerten Verhältnisse werden an einem andern Orte eingehender behandelt werden.

vor, wenn wir die Änderung der Schwere mit der Höhe ausser acht lassen. Wir haben die Gleichung

$$E = g . h,$$

wo g das Gewicht, h die Höhe ist. Die Intensitätsgrösse, das Gewicht der Körper, ist unveränderlich, es ist somit nur möglich, die Kapazität (die Höhe) zu ändern. Die einzige experimentell mögliche Gleichung ist

$$dE = g\,dh,$$

aus welcher ohne weiteres die Intensitätsgrösse g und die Skala der h sich ergiebt; von wo ab aber die Höhe zu rechnen sei, ergiebt sich nicht, und ist auch hier wie in allen derartigen Fällen praktisch gleichgültig, da keine bekannte thatsächliche Beziehung durch eine Änderung in der Wahl des Anfangspunktes geändert wird.

In dem Falle endlich, dass die Energie nur von einer einzigen Veränderlichen abhängig ist, lässt sich die oben dargelegte Ermittlung der Faktoren nicht durchführen, da alsdann notwendig die Intensität und die Kapazität Funktionen voneinander sind, und eine Änderung der Energie nach der einen, während die andere konstant ist, nicht möglich ist. In diesem Falle ist man darauf angewiesen, beide Grössen einigermassen willkürlich zu wählen, und die Aufgabe besteht darin, die Wahl möglichst zweckmässig zu treffen. Meist wird wohl die einzige Veränderliche selbt als Kapazitäts-, resp. Intensitätsgrösse aufgefasst werden können, wodurch die einfachste Darstellung der Verhältnisse erreicht wird.

In Formeln gestaltet sich dieser Fall so, dass die Energie als Funktion einer Veränderlichen r und irgend welcher Konstanten, die unter dem Zeichen a zusammengefasst werden mögen, darzustellen ist:

$$E = \varphi(r, a).$$

Die einzige mögliche Veränderung der Energie ist

$$dE = \frac{d\varphi(r, a)}{dr} \cdot dr.$$

Je nachdem r die Rolle einer Kapazitäts- oder Intensitätsgrösse übernehmen kann, ist $\frac{d\varphi(r, a)}{dr}$ als der Intensitäts-, resp. Kapazitätsfaktor aufzufassen.

Ein klassisches Beispiel für diesen Fall bietet die Gravitationsenergie. Newton hat dargethan, das sich die Bewegungen der Himmelskörper vollständig darstellen lassen, wenn man zwischen ihnen eine Kraft annimmt, welche proportional dem Produkt spezifischer Konstanten der

einzelnen Körper und umgekehrt proportional dem Quadrat ihrer Entfernung ist. In unserer Sprache heisst dies, dass die Gravitationsenergie als eine Distanzenergie aufzufassen ist, deren Änderung mit der Entfernung dem fraglichen Gesetz folgt. Nennt man $a_1 a_2$ die beiden Körperkonstanten und r die Entfernung, so ist nach dem Vorhergegangenen

$$\frac{d\varphi(a_1 a_2, r)}{dr} = \frac{a_1 a_2}{r^2},$$

woraus

$$E = \varphi(a_1 a_2, r) = C - \frac{a_1 a_2}{r}$$

als Wert der Gravitationsenergie folgt; C ist die Integrationskonstante, deren Betrag aus der angegebenen Beziehung nicht bestimmt werden kann.

6. Die gegenseitigen Beziehungen der Energiefaktoren.

Die verschiedenen Energieformen, mit denen wir bekannt sind, stehen untereinander in einem Zusammenhange, der sich darin äussert, dass man Faktoren bestimmter Energiearten nicht ändern kann, ohne gleichzeitig Faktoren anderer Energiearten zu ändern. Es stehen mit anderen Worten häufig die Faktoren verschiedener Energiearten in gegenseitiger funktioneller Beziehung.

Von den bekannten Beziehungen der Energiefaktoren ist die der Proportionalität die häufigste. Insbesondere ist der Kapazitätsfaktor der Bewegungsenergie, die Masse, eine Grösse, welche vielen andern proportional ist, und welcher viele andere proportional sind. Durch diesen Umstand ist es gekommen, dass man dieser Grösse, die nur dem Gebiet der Bewegungsenergie angehört, eine allgemeine Bedeutung zugeschrieben und sie in ganz verfehlter Weise als dritte Grundeinheit für die Bestimmung der „Dimensionen" der physikalischen Grössen eingeführt hat.

Da die einander proportionalen Energiefaktoren, wie Masse, Gewicht, Volum, Wärmekapazität, Kapität für chemische Energie stets räumlich ungetrennt erscheinen, so hat man die Gewohnheit angenommen, sie alle in einem Träger oder Gefäss der Energie enthalten sein zu lassen, dem man den Namen Materie gegeben hat. Thatsächlich lernen wir von der sogenannten Materie nichts kennen, als die erwähnten Energiegrössen, und wenn man sich merkt, dass dieselben stets räumlich ungetrennt auftreten, so ist der Inhalt erschöpft, welchen die Hypothese von einem Träger der Energie, der etwas von der Energie

Verschiedenes ist, vermittelt. Es erscheint überflüssig, für eine so einfache Thatsache eine besondere Hypothese aufzustellen; auch lässt sich nicht verkennen, dass dieselbe ausserordentlich hemmend auf die Ausbildung klarer Vorstellungen über das Wesen der Energie gewirkt hat.

Die „Materie" ist demnach nichts, als eine räumlich unterscheidbare zusammenhängende Summe von Energiegrössen. Diejenigen Faktoren dieser Energien, welche untereinander und der Masse proportional sind, pflegt man die Grundeigenschaften der Materie zu nennen, wobei man die mechanischen (Masse, Gewicht, „Undurchdringlichkeit" oder Volum) bevorzugt, obwohl z. B. die Fähigkeit chemischer Umwandlung nicht weniger aller uns bekannten „Materie" zukommt, wie jene. Die andern Energiefaktoren, welche jenen erfahrungsmässig nicht notwendig proportional sind, wie Geschwindigkeit, Temperatur, elektrisches Potential u. s. w., pflegt man vorübergehende Eigenschaften oder Zustände der Materie zu nennen. Wenn in Zukunft der Ausdruck Materie, materielles Objekt, Objekt gebraucht wird, so soll von der Hypothese eines Trägers abgesehen und nur die Thatsache der räumlichen und funktionellen Vereinigung von Energiegrössen gemeint sein.

Neben diesen konstanten Verbindungen von Energiefaktoren giebt es noch willkürliche; Vorrichtungen, welche eine solche Verbindung bewerkstelligen, heissen Maschinen. Die „elementaren Potenzen" der älteren Mechanik, wie Hebel, Rolle, schiefe Ebene u. s. w. stellen besonders einfache Fälle derartiger Verbindungen verschiedener Energiefaktoren dar, doch sind auch Cylinder und Kolben der Dampfmaschine, Anker und Magnet der Dynamomaschine u. s. w. Beispiele solcher Verbindungen. Das Wesen der willkürlichen Verbindungen besteht darin, dass es möglich ist, den Proportionalitätsfaktor der beiden in gegenseitiger Abhängigkeit stehenden Energiefaktoren beliebig innerhalb gewisser Grenzen zu ändern.

Die grosse Bedeutung solcher notwendiger oder willkürlicher gegenseitiger Beziehungen der Energiefaktoren liegt nun darin, dass sie die Ursache und notwendige Bedingung für die gegenseitigen Umwandlungen der Energiearten ineinander sind. Denn ändert man irgend eine Energiemenge, und damit ihre Faktoren, so ist eine gleichzeitige Änderung der andern Faktoren gegeben, und damit auch die Notwendigkeit, dass der Betrag der andern Energien sich ändert. Durch den ersten Hauptsatz der Energetik sind diese gleichzeitigen Änderungen dem Gesetze unterworfen, dass ihr Gesamtbetrag null ist.

7. Bedingung des Energiegleichgewichtes.

Das Gleichgewicht eines Gebildes mit einer einzigen Art Energie ist dadurch bedingt, dass die Intensität dieser Energie überall gleich ist. Daraus folgt, dass ein endliches Gebilde, welches dieser Bedingung entspricht, nicht möglich ist, indem an den Grenzen desselben, wo irgend welche andere Gebilde mit andern Energien vorhanden sind, die Intensität der ersten Energie im allgemeinen einen andern Wert haben wird.

Es muss daher möglich sein, da endliche Gebilde mit ruhender Energie erfahrungsmässig existieren, vorhandene Intensitätsunterschiede einer Energie A unwirksam zu machen oder zu kompensieren. Diese Kompensation erfolgt durch die im vorigen Artikel auseinandergesetzte Verknüpfung der Energiefaktoren.

Ist an der Stelle, wo die Intensität der Energie A eine Änderung erfährt, mit demjenigen Energiefaktor, welcher willkürlich verändert werden kann, ein Faktor einer andern Energie B so verbunden, dass er eine entsprechende Änderung erfahren muss, so bedingt eine Änderung der Energie A notwendig eine solche der Energie B. Sind nun die Bedingungen derart, dass bei einer virtuellen Änderung der korrelativen Faktoren einerseits ebensoviel Energie der Art A verschwindet, als andererseits von B vermöge der vorausgesetzten Beziehung entstehen muss, und umgekehrt, so befindet sich das Gebilde im Gleichgewicht.

Der Beweis für diesen überaus wichtigen Satz ergiebt sich aus der Überlegung, was geschieht, wenn die fragliche Gleichheit nicht besteht. Man sieht alsbald ein, dass alsdann notwendig eine solche Verschiebung eintreten muss, dass die Menge der verschwindenden Energie grösser ist, als die der entstehenden, da andernfalls Energie geschaffen werden müsste, während hier nur der Überschuss der verschwindenden Energie für andere Umwandlungen verfügbar bleibt.

Denken wir nun, dass die Bedingungsgleichung unendlich wenig von der Gleichheit der umgewandelten Energien abweicht, derart, dass die von A verschwindende Menge etwas grösser ist als die von B entstehende. Alsdann wird notwendig der Vorgang in dem Sinne erfolgen, dass A sich in B umwandelt. Bei einer unendlich kleinen Abweichung von der Gleichheit im entgegengesetzten Sinne wird sich B in A umwandeln. Da somit durch unendlich kleine Änderungen der Sinn, in welchem die Maschine geht, umgekehrt werden kann, so folgt nach dem Gesetz der Stetigkeit, dass dazwischen, nämlich bei vollkommener Gleichheit der entstehenden und verschwindenden Energien, Gleichgewicht besteht.

Die Gleichung für das Gleichgewicht zweier aneinander grenzender Energien A und B lautet demgemäss, wenn wir die entstehenden und verschwindenden Energien mit entgegengesetzten Vorzeichen rechnen:

$$\Delta A + \Delta B = 0,$$

wobei die beiden Δ nicht willkürlich, sondern durch eine Bedingungsgleichung von der Gestalt

$$\Delta f_A = K \Delta f_B$$

verbunden sind, in der f_A und f_B Faktoren der Energien A und B, und K der durch die Maschine gegebene Transformationskoëffizient dieser beiden Faktoren ist.

Bei der Anwendung dieses Satzes ist es wesentlich, die Voraussetzungen desselben einzuhalten. Diese sind das Aneinandergrenzen oder die Koëxistenz zweier Energiegebiete und das Bestehen einer Maschinengleichung, die unabhängig vom ersten Hauptsatz selbst ist. Denn der erste Hauptsatz verlangt unter allen Umständen, dass die entstehenden und verschwindenden Energiemengen einander gleich sind, der Gleichgewichtssatz aber verlangt diese Gleichheit für die miteinander durch die Maschinengleichung verbundenen Energiearten. Ist die letztere Bedingung nicht erfüllt, so wird eine Bewegung eintreten, die jedenfalls dem ersten Hauptsatze unterworfen bleibt; da aber die Menge der verschwindenden Energie, beispielsweise ΔA, grösser ist, als die der entstehenden ΔB, so muss der Überschuss in Gestalt einer dritten Energieart, ΔC, auftreten, die bei rein mechanischen Gebilden aus naheliegenden Gründen stets Bewegungsenergie ist; bei allgemeinen Gebilden erscheint der Überschuss in letzter Instanz als Wärme.

Es ist leicht, diese Überlegung auf den Fall des Gleichgewichts mehrerer Energiearten auszudehnen, die durch Maschinengleichungen miteinander verknüpft sind. Es muss dann einfach die Summe der entstehenden und verschwindenden Energien (beide mit entgegengesetztem Zeichen gerechnet) gleich null sein, also in Zeichen

$$\Sigma \Delta E = 0.$$

Die Gleichung gilt nicht nur, wenn sämtliche Energien miteinander durch Maschinengleichungen verknüpft sind, sondern bedingt nicht mehr, als dass jede Energieart mit mindestens einer andern in einer solchen Beziehung stehe. Denn bei nicht allseitiger Verknüpfung gelten für die untereinander verknüpften Einzelgruppen von Energiearten unabhängige Gleichungen von der Gestalt

$$\Sigma_1 \Delta E = 0,$$

$$\Sigma_2 \Delta E = 0, \text{ u. s. w.,}$$

deren Summe

$$\Sigma \Delta E = 0$$

die frühere Gestalt hat. Für die Anwendung wird man indessen stets die die einzelnen Gleichungen $\Sigma_n \Delta E = 0$ benutzen, indem man diejenigen Energiegrössen, welche bei der zu untersuchenden Änderung konstant bleiben, aus der Gleichung fortlässt, wenn sie auch im Gebilde vorhanden sind.

Beim Ansatz der Gleichung $\Sigma \Delta E = 0$ wird es sich stets als notwendig erweisen, die verschiedenen Energien in ihre Faktoren zu zerlegen, damit die Elimination derjenigen Faktoren bewerkstelligt werden kann, deren Beziehung durch die Maschinengleichung gegeben ist. Es erfolgen dann Gleichungen zwischen den andern Faktoren, welche als das Ergebnis der Rechnung, die spezielle Gleichgewichtsbeziehung der in Zusammenhang gebrachten Grössen, anzusehen sind.

8. Das verallgemeinerte Intensitätsgesetz.

Die Maschinengleichung, durch welche verschiedene Arten Energie in ihren Änderungen voneinander abhängig gemacht werden, betrifft erfahrungsmässig nur die Kapazitätsfaktoren [1]). Die Maschinengleichung hat demgemäss allgemein die Gestalt

$$c_1 = K c_2$$

und bei der virtuellen Bewegung der Maschine sind die Änderungen der Energie in der Gestalt $c\,d\,i$ auszudrücken.

Haben wir daher die Gleichung zwischen zwei Energien, die sich im Gleichgewicht befinden, so wird aus $dE_1 + dE_2 = 0$

$$c_1 d i_1 + c_2 d i_2 = 0$$

oder

$$\frac{c_1}{c_2} d i_1 + d i_2 = 0.$$

Aus der Maschinengleichung ergiebt sich

$$\frac{c_1}{c_2} = K,$$

woraus

$$K d i_1 + d i_2 = 0 \text{ oder } K d i_1 = - d i_2.$$

Es findet zwischen zwei Energien Gleichgewicht statt, wenn die Intensität der einen der reduzierten Intensität der

[1]) Ich möchte diesen Satz mit einigem Vorbehalt aussprechen. Ich habe zwar noch keine Ausnahmen von ihm gefunden, meine Untersuchungen kann ich aber noch nicht vollständig genug nennen, um mir genügende Sicherheit über diesen Punkt zu geben.

andern entgegengesetzt gleich ist. Unter reduzierter Intensität ist hierbei die mit dem Maschinenfaktor multiplizierte Intensität verstanden.

Die Analogie dieses Satzes mit dem früher für eine einzige Energie ausgesprochenen, dass im Zustande der Ruhe überall die Intensität gleich sein muss, ist evident.

Auch in dieser Gestalt ist die Gleichgewichtsbedingung vielfach nützlich, denn sie führt jedesmal, wo an irgend einer Energieart sich ein Sprung der Intensität zeigt, zu der Notwendigkeit, dass irgend eine andere, mit jener ersten durch eine Maschinengleichung verknüpfte Energie vorhanden ist. Wenn, was sehr häufig der Fall sein wird, die Maschinengleichung bekannt ist, so ergiebt sie gleichzeitig Sinn und Betrag des Intensitätssprunges jener zweiten Energie.

9. Die Wärme.

Infolge der grossen Freiheit, mit welcher die Ab- und Zufuhr der Wärme an gegebenen Gebilden erfolgt, ist es möglich, die beiden Gleichungen des § 5 experimentell auszuführen, und somit für die Kapazitäts- wie für die Intensitätsgrösse derselben die vollständigen Werte zu finden.

Zunächst ist es bekannt, dass bei den sogenannten vollkommenen Gasen, insbesondere beim Wasserstoff, die Wärmekapazität (bei konstantem Volum, also ohne äussere Arbeit) unabhängig von der Temperatur ist, d. h. dass die im Gase enthaltene Energie proportional der Temperatur des Gasthermometers ist. Nennen wir letztere t, so stellt demnach ein vollkommenes Gas in weitem Umfange den Fall

$$\frac{dQ}{dT} = c \quad (c \text{ konstant})$$

dar, indem die Stufen dt des Gasthermometers gleich denen des absoluten oder energetischen Thermometers dT gesetzt werden können. Diese Beziehung ist auszudrücken durch

$$dT = dt$$

oder

$$T = t + k,$$

wo k die Integrationskonstante bedeutet, deren Wert zunächst noch unbekannt ist.

Um den Anfangspunkt der unbekannten Skala $T = t + k$ zu finden, benutzen wir die weitere Eigenschaft eines vollkommenen Gases, dass sein gesamter Energieinhalt bei konstanter Temperatur konstant, d. h.

vom Volum nicht abhängig ist. Es geht dies aus dem bekannten Versuch von Gay-Lussac und Joule hervor, nach welchem ein zusammengepresstes Gas beim Ausströmen in einen leeren Raum insgesamt weder Wärme aufnimmt, noch welche abgiebt. Nun besteht diese gesamte Energie aus der im Gase enthaltenen Wärme und der Volumenergie. Letztere nimmt, wenn das Gas bei konstanter Temperatur sich von v_0 auf v ausdehnt, um den Betrag $\int_{v_0}^{v} p\,dv$ ab; ersetzt man aus der Gasgleichung p durch $\frac{R(273+t)}{v}$, so ist die Abnahme der Volumenergie durch $R(273+t)\,ln\frac{v}{v_0}$ gegeben; um ebenso viel muss, da die Gesamtenergie konstant ist, die Wärmeenergie zunehmen.

Schreiben wir somit U für die gesamte und Q für die Wärmeenergie, so ist

$$Q = U + R(273+t)\,ln\frac{v}{v_0} + C,$$

wo C die durch v_0 bestimmte Integrationskonstante ist, welche noch eine Funktion der Temperatur sein kann; wir denken sie uns mit U vereinigt, welche Grösse gleichfalls nur eine Temperaturfunktion ist, und schreiben einfacher

$$Q = U_1 + R(273+t)\,ln\frac{v}{v_0}\cdot$$

Um nun die Gleichung

$$\frac{dQ}{dc} = T \ (T \text{ konstant})$$

auszuführen, differenzieren wir Q für konstantes t und erhalten

$$dQ = \frac{R(273+t)}{v}\,dv.$$

Andererseits ergiebt sich noch $\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dT} = c$ (c konstant)

$$\frac{dQ}{dT} = U_1' + R\,ln\frac{v}{v_0} = c$$

und hieraus

$$dc = R\frac{dv}{v} \ (T \text{ konstant}).$$

Dividiert man beide Grössen dQ und dc durcheinander, so folgt

$$\frac{dQ}{dc} = T = 273 + t.$$

Die um 273° vermehrte, in Celsiusgraden gezählte Skala des Gasthermometers ist die absolute oder energetische Temperaturskala. Dies gilt allgemein, da es nur eine absolute Skala giebt.

Die Kapazitätsgrösse c hat entsprechend den Definitionen

$$c = \frac{dQ}{dT} \text{ und } dc = \frac{dQ}{T}$$

zwei verschiedene Namen erhalten; im ersten Falle heisst sie Wärmekapazität, im zweiten Entropie; erstere gilt für veränderliche, letztere für konstante Temperatur. Beide Grössen sind caet. par. den Massen oder Gewichten der Objekte proportional.

Um die Anwendung dieser Betrachtungen zu zeigen, bestimmen wir zunächst die Beziehung, welche erfüllt sein muss, damit bei der Umwandlung von Flüssigkeit in Dampf ein Energiegleichgewicht besteht. Die beiden Energiearten sind Wärme und Volumenergie; als ihre Kapazitätsgrössen, welche einander proportional sind, da beide der Substanzmenge proportional sind, erscheinen Entropie und Volum. Wir haben demnach für das Gleichgewicht

$$s\,dT = v\,dp,$$

oder indem wir für die Entropie s ihren Wert $\frac{\varrho}{T}$ setzen, wo ϱ die latente Dampfwärme ist,

$$\frac{\varrho}{T}\,dT = v\,dp,$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\varrho}{vT},$$

welches die wohlbekannte Dampfdruckgleichung ist.

Es sei zweitens ein galvanisches Element gegeben, und es werde das Gleichgewicht zwischen Wärme und elektrischer Energie gesucht. Wir haben

$$s\,dT = e\,dp,$$

wo e die Elektrizitätsmenge, p das Potential ist. Die Entropie s ist wieder proportional der Elektrizitätsmenge e, denn es ist $s = \frac{w}{T}$, wo w die Wärmeaufnahme im Element (galvanische minus chemische Wärme) bedeutet, welche ihrerseits der durchgehenden Elektrizitätsmenge proportional ist. Durch Substitution von $\frac{w}{T}$ für s folgt

$$\frac{w}{T}\,dt = e\,dp,$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{w}{eT},$$

die Formel von Gibbs und v. Helmholtz.

Es werde drittens die Bedingung des Gleichgewichts zwischen Wärme und Oberflächenenergie gesucht. Wir haben wiederum, wenn w die Oberfläche und γ ihre Spannung ist:

$$s dt = w d\gamma,$$

$$\frac{l}{T} dT = w d\gamma,$$

$$l = T w \frac{d\gamma}{dT},$$

wonach man aus dem Temperaturkoëffizienten der Oberflächenspannung die latente Wärme l für die Bildung der Flächeneinheit ermitteln kann.

10. Die bewegliche Energie.

Es sei ein Gebilde aus mehreren verschiedenen Arten Energie $A, B, C\ldots$ gegeben, zwischen welchen Gleichgewicht besteht. Wird dem Gebilde Energie von der Art A hinzugefügt, so wird dadurch das Gleichgewicht gestört; die zugehörige Intensität wird grösser, und es entsteht eine Umwandlung der Energie A in diejenige Energieform B, mit welcher jene sich vorher im Gleichgewicht befunden hatte, d. h. durch deren Intensitätssprung der Intensitätssprung von A kompensiert war.

Kann das Gebilde so eingerichtet werden, dass die bei diesen Vorgängen beanspruchten Teile keine dauernden Veränderungen erfahren, (indem sie periodisch wieder in den Anfangszustand zurückkehren oder einen Kreislauf durchmachen), so haben wir eine Maschine zur Umwandlung der Energieform A in B. Und zwar wird, wenn wir die Betrachtung auf die Zustände beschränken, wo der Anfangszustand wieder erreicht ist, oder wo eben ein Kreislauf vollständig geworden ist, die zugeführte Menge der Energie A genau der gebildeten Menge von B sein, da in der Maschine keine geblieben ist.

Damit ein solcher Vorgang möglich ist, muss die Intensität der zugeführten Energie A grösser sein, als die der vorhandenen Energie A, da sonst eine Zufuhr, d. h. ein Übergang von Energie in das Gebilde nicht möglich wäre. Der Unterschied beider Intensitäten kann aber beliebig klein sein und hat den Grenzwert Null.

Die entstehende Energie B entsteht gleichfalls mit einer grösseren Intensität als die vorhandene, mit A im Gleichgewicht befindlich gewesene Energie B besass, und zwar ihrem ganzen Betrage nach. Sie

wird demnach sich vollständig wieder in A zurückverwandeln lassen, wenn die Intensität der Energie A fortdauernd auf der anfänglichen Höhe gehalten wird. Ebenso könnte, falls ein Teil der Energie B mit einer dritten C im Gleichgewicht steht, die neuentstandene Energie B vollständig in C umgewandelt werden, und diese wieder in eine vierte D, oder auch in die erste Energieform zurück, und zwar stets ohne Änderung des gesamten Betrages.

Welche Umwandlungen man auch vornehmen mag, stets wird diejenige Energiemenge, welche man in das ursprünglich im Gleichgewicht befindlich gewesene Gebilde hineingebracht hat, zu Umwandlungen verfügbar bleiben. Nun kann man aber in jedem nicht im Gleichgewicht befindlichen Gebilde zunächst den maximalen Anteil der verschiedenen Energiearten ausscheiden, welche miteinander im Gleichgewicht stehen, und den Rest als die „hinzugefügte“ Energie ansehen. Nennt man diesen Betrag aus den oben dargelegten Gründen die bewegliche Energie, so lässt sich die Summe der vorstehenden Überlegungen dergestalt ziehen, dass man den Satz ausspricht:

In einem isolierten Gebilde ist die Menge der beweglichen Energie konstant.

Ein gutes Beispiel für den Satz ist die Bewegung eines Planeten um die Sonne. Wenn sich die Bewegungs- und Distanzenergie genau im Gleichgewicht befinden, so geht der Planet in einer Kreisbahn um die Sonne, resp. um den gemeinsamen Schwerpunkt; beide Energien behalten ihren Wert unveränderlich bei, und die bewegliche Energie ist null. Sowie diese Bedingung nicht erfüllt ist, tritt eine elliptische Bewegung ein, und gleichzeitig ist ein Teil der Energie als bewegliche vorhanden, indem er in periodischem Wechsel als Distanz und als Bewegungsenergie erscheint. Die Distanzenergie kann nie kleiner werden, als der Sonnennähe, und nie grösser, als der Sonnenferne entspricht; zwischen denselben Grenzen schwankt der Wert der Bewegungsenergie derart, dass die Summe beider Energien stets konstant ist. Dieser gleiche Unterschied zwischen dem grössten und kleinsten Wert der Distanz- oder kinetischen Energie ist die bewegliche Energie.

11. Die Dissipation der Energie.

Die Darlegungen des vorigen Abschnittes sind unter der Voraussetzung entwickelt worden, dass die verschiedenen in Betracht kommenden Energiearten sich gegenseitig im Gleichgewicht halten. Diese Voraussetzung bedingt, dass die Energiearten miteinander durch entsprechende Beziehungen oder „Maschinengleichungen“ verknüpft sind,

so dass die eine nicht geändert werden kann, ohne die andere in Mitleidenschaft zu ziehen.

Während die Energie sich im allgemeinen dieser Bedingung unterworfen zeigt, giebt es eine Form derselben, in welcher die Voraussetzung nicht zutrifft: es ist dies die strahlende Energie. In dieser Gestalt unterliegt die Energie keiner Maschinenbedingung; Intensitätsunterschiede derselben lassen sich auf keine Weise durch solche anderer Energiearten kompensieren, und die strahlende Energie folgt daher unter allen Umständen dem Gesetz des Ausgleichs ihrer Intensitätsverschiedenheiten.

Diese Thatsache ist identisch mit der, dass die Energie, so lange sie als strahlende Energie vorhanden ist, nicht an die Materie gebunden ist. Denn unter Materie verstehen wir nichts, als ein räumlich zusammenfallendes und in gegenseitiger Abhängigkeit befindliches Vorkommen verschiedener Energiearten. Sowie die Energie die Materie verlässt, ist sie von der Bedingtheit durch andere Energiearten frei und folgt unbeschränkt dem allgemeinen Intensitätsgesetz.

Daraus geht hervor, dass das im vorigen Abschnitt ausgesprochene Gesetz von der Erhaltung der beweglichen Energie kein allgemeines ist, sondern nur so lange gilt, als strahlende Energie nicht in Frage kommt, wie z. B. im Falle der kosmischen Bewegungen. In allen Fällen, in welchen eine Umwandlung von anderen Energiearten in strahlende stattfindet, geht ein Teil der beweglichen Energie in solche über, welche mit anderer im Gleichgewicht und daher nicht umwandelbar ist. Die Menge dieser unbrauchbar werdenden Energie ist von dem Intensitätsunterschiede der strahlenden Energie und von der Zeit abhängig, während welcher der Unterschied bestehen bleibt.

Die Entstehung strahlender Energie geschieht am leichtesten aus Wärme, indem jeder Temperaturunterschied einen Unterschied im Intensitätsfaktor der strahlenden Energie, und somit einen Ausgleich derselben verursacht. Daher ist es gekommen, dass man der Wärme die charakteristische Eigenschaft der strahlenden Energie, den freien Ausgleich, zugeschrieben hat. Indessen überzeugt man sich bald, dass es zahlreiche Vorgänge giebt, in welchen Wärme bei endlichen Temperaturunterschieden auftritt, ohne dass (im idealen Grenzfalle) die Menge der beweglichen Energie sich vermindert; hierzu gehören beispielsweise alle elastischen Schwingungen fester, flüssiger und gasförmiger Körper, wenn sie nur hinreichend schnell erfolgen.

Die gleiche Wirkung, wie sie durch die Umwandlung der Wärme in strahlende Energie und umgekehrt hervorgebracht wird, nämlich die

Ausgleichung vorhandener Intensitätsverschiedenheiten, sieht man durch die Erscheinung der Wärmeleitung eintreten. Es erscheint deshalb am angemessensten, auch diese nach dem Vorgange Fouriers als eine Reihe von Umwandlungen zwischen strahlender Energie und Wärme aufzufassen, die zwischen den kleinsten Teilchen der leitenden Substanz erfolgt. Die grosse Langsamkeit der Wärmeleitung spricht für diese Auffassung, indem bei der beträchtlichen Kleinheit der in Betracht kommenden Teilchen eine ausserordentlich grosse Zahl solcher Umwandlungen notwendig ist, bis die Energie messbare Strecken in der leitenden Substanz zurücklegt.

Die hier angedeuteten Betrachtungen zeigen, dass der Inhalt des zweiten Hauptsatzes mit den eben erörterten Erscheinungen, welche als Entwertung oder Zerstreuung der Energie, Auswachsen der Entropie, Vorwiegen der unkompensierten Verwandlungen u. s. w. bezeichnet worden sind, und die wegen ihrer Wichtigkeit die Aufmerksamkeit der Forscher in hohem Masse auf sich gezogen haben, nur in ziemlich weitläufigem Zusammenhange steht. Die von Clausius aufgestellte entsprechende Formel $\int \frac{dQ}{t} \geqq 0$ hat bisher eine wissenschaftliche Verwendung nur in dem Grenzfalle gefunden, wo das Gleichheitszeichen gilt, d. h. wo die Wärme als durch andere Energien kompensierbare Energie auftritt, und im Abschnitt 9 ist an einigen Fällen gezeigt worden, dass die bisher durch die Betrachtung von umkehrbaren Kreisprozessen oder die Verwendung der Minimum- oder Maximumbedingung für das thermodynamische Potential oder die Entropiefunktion abgeleiteten Beziehungen sich in gleicher Gestalt aus der einfachen Gleichgewichtsbedingung für die in Frage kommenden Energien ergeben und überall auf die Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art zurückführbar sind; jene aber setzt notwendig die gegenseitige Abhängigkeit der fraglichen Energien, d. h. die Existenz einer Maschinenbedingung voraus, welche für die strahlende Energie nicht besteht.

Die Bedeutung der Dissipationserscheinungen der Energie liegt darin, dass durch sie den meisten natürlichen Vorgängen eine bestimmte Richtung auf die Verminderung der beweglichen Energie gegeben wird. Es ist bemerkenswert, dass die strahlende Energie, auf deren Eigenschaften die Dissipationsvorgänge beruhen, zugleich diejenige Form ist, durch welche auf der Erdoberfläche fortdauernd aus der Sonne ein Ersatz für die unvermeidbaren Verluste an beweglicher Energie beschafft wird.

Über Oxydationsketten.

Von

Wilder D. Bancroft.

(Mit 2 Textfiguren.)

Der erste Versuch mit Ketten aus einem Metall und zwei Flüssigkeiten wurde von Davy[1]) ausgeführt. Seit seiner Zeit ist eine ganze Anzahl anderer Versuche in dieser Richtung angestellt worden, wovon ich eine sehr abgekürzte Zusammenstellung gebe[2]).

Unter diese Rubrik kommen auch Arbeiten über die von Grove[3]) entdeckten Gassäulen, wovon hier von Interesse ist, dass Markowsky[4]) die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette vom Gasdruck unabhängig fand; sie ist eine Funktion der Natur der Gase, nicht von deren Konzentration. Die Eigenschaften der aus Oxydations- und Reduktionsmitteln bestehenden Ketten sind von Arrott[5]) und Wright[6]) untersucht worden. Die Hauptergebnisse aller dieser Arbeiten sind: Wenn die Elektroden in verschiedene Flüssigkeiten eintauchen, ist die Stromrichtung unveränderlich. Wenn sie in gleiche Flüssigkeiten eintauchen, ist die Stromrichtung je nach Umständen veränderlich. Für den letzten Fall hat Nernst[7]) eine Theorie entwickelt.

Vor einem Jahre hat Ostwald[8]) eine Abhandlung über „chemische Fernewirkung" veröffentlicht. Er gelangt zu den Schlüssen: Haben zwei

---

[1]) Phil. Trans. 1801; Gilb. Ann. **11**, 390. 1801.

[2]) Becquerel, Ann. chim phys. **23**, 244. 1823; siehe auch Bde. 24—28; Nobili, Pogg. Ann. **14**, 157. 1828; Fechner, Pogg. Ann **48**, 1, 225. 1839; Heinrici, Pogg. Ann. **48**, 372. 1839; Kohlrausch, Pogg. Ann. **79**, 177. 1850; Worm Müller, Pogg. Ann. **140**, 114, 380. 1870; Paalzow, Pogg. Ann., Jubelband, 643. 1874; Paschen, Wied. Ann. **41**, 177. 1890; Negbaur, Wied. Ann. **44**, 737. 1891.

[3]) Grove, Pogg. Ann. **58**, 202. 1843.

[4]) Wied. Ann. **44**, 457. 1891.

[5]) Arrot, Phil. Mag. (3) **22**, 427. 1843.

[6]) Wright und Thompson, Journ. Chem. Soc. 1887. 672.

[7]) Diese Ztschr. **4**, 129. 1889.

[8]) Verhandl. der kgl. sächs. Ges. p. 239, Mai 1891. Diese Zeitschr. **9**, 540.

Flüssigkeiten die Möglichkeit, die eine positive Ionen zu erzeugen, die andere negative Ionen zu erzeugen (oder positive zu vernichten), so wird ein galvanischer Strom entstehen, wenn die beiden Lösungen einerseits mittelst einer indifferenten leitenden Flüssigkeit, andererseits metallisch verbunden sind. Wenn eine Substanz ein Metall nur in Gegenwart von einem zweiten Metall aufzulösen vermag, so ist es für die Reaktion nötig, dass die betreffende Substanz in Berührung mit dem zweiten Metall sei. Dies prüft Ostwald mittelst einer Kette $Pt.K_2SO_4.K_2SO_4.Zn$. Setzt man Säure zu der Zinkelektrode, so erfolgt keine Reaktion. Beim Zusatz der Säure an der Platinelektrode wird das Zink sofort angegriffen. Dies ist schon von Becquerel[1]) mit einer Kette $Cu.ZnSO_4.ZnSO_4.Zn$ beobachtet worden.

Ostwald hat ferner gesagt, dass, wenn wir uns ein Oxydations- und ein Reduktionsmittel zwischen unangreifbaren Elektroden denken, wir es mit einem besonders einfachen Falle zu thun haben. Hier kann ein elektrischer Strom zustande kommen, ohne dass irgend etwas an den Elektroden ausgeschieden wird. Eine solche Anordnung ist deswegen für quantitative Untersuchungen sehr geeignet.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Ostwald habe ich diese Messungen unternommen und teile in den folgenden Seiten die experimentellen Resultate mit.

Bei den ersten Versuchen brauchte ich zwei kleine Glasgefässe, welche mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt und mittelst eines Hebers miteinander leitend verbunden wurden. Dies hat den Nachteil, dass es schwer ist, die beiden Flüssigkeiten vor der Einsetzung des Hebers auf gleiches Niveau zu bringen, und deswegen findet immer eine Strömung der Flüssigkeiten statt, die genaue Messungen unmöglich macht. Man kann nicht die beiden Enden des Hebers mit Pergamentpapier schliessen, weil dies von dem Oxydationsmittel angegriffen wird[2]). Thonplatten zeigen sich zu diesem Zweck unpassend wegen der Schwierigkeit, die letzten Spuren der Flüssigkeiten vor einem zweiten Versuch zu entfernen. Umstehende Vorrichtung hat sich als die beste erwiesen. An der Seite eines Probierröhrchens war ein Rohr angeblasen, dessen Ende nach unten gebogen war. Das Gefäss wurde mit einem Reduktionsmittel gefüllt, eine Platinelektrode hineingestellt und mittelst eines durchbohrten Gummipfropfens verschlossen. Durch das Loch im

---

[1]) Ann. chim. phys. **41**, 5. 1829.

[2]) Siehe auch J. Worm Müller, Pogg. Ann. **140**, 115. 1870.

Pfropfen ging der Platinelektrodendraht von einer Glasröhre umgeben, deren Ende etwas niedriger war als das Ende des seitlichen Tubusrohrs. Ein zweites gleiches Gefäss wurde mit einem Oxydationsmittel beschickt und dann wurden die beiden Hälften der Säule mittelst eines umgekehrten Hebers leitend verbunden. Diese Anordnung hat viele Vorteile. Erstens war eine Strömung wegen der Niveauunterschiede gänzlich ausgeschlossen; zweitens konnte ich den Heber zu jeder Zeit durch einen zweiten mit einer anderen Lösung gefüllten ersetzen, ohne irgend welche Änderungen in der Nähe der Elektroden hervorzubringen; drittens brauchte ich die Elektroden in Glas nicht einzuschmelzen.

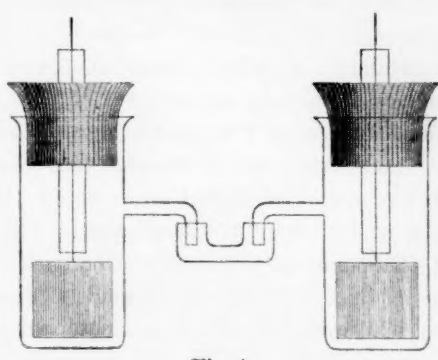


Fig. 1.

Als Messapparat bediente ich mich eines Wiedemannschen Galvanometers, welches sehr gute Dienste geleistet hat. Es wäre vielleicht besser gewesen, ein Lippmannsches Kapillarelektrometer gebraucht zu haben. Da ich das Verhalten dieser Art Ketten beim Stromdurchgang untersuchen wollte, habe ich das Galvanometer vorgezogen. Die Verbindung mit dem Galvanometer lässt sich leicht aus der folgenden Figur ersehen. *G* ist das Galvanometer, *W* ein Widerstand von ungefähr 400000 Ohm, der durch Streichen eines Graphitstriches auf Mattglas hergestellt wurde und mit einem Übergang von Paraffin gegen Feuchtigkeit geschützt war. *B* ist ein Kommutator, welcher zur Änderung der Stromrichtung diente; *C* eine Wippe, welche die Ein- und Ausschaltung der Vergleichsbatterie *A*, eines Latimer Clark Elementes, gestattete. Mittelst *D* konnte ich die zu untersuchende Kombination *OR* in den Galvanometerkreis einschalten oder durch den Widerstandskasten *W* kurzschliessen. Die Schwingungen des Galvanometerspiegels wurden auf einer Skala mittelst eines Fernrohrs abgelesen. Der Gesamtausschlag des Galvano-

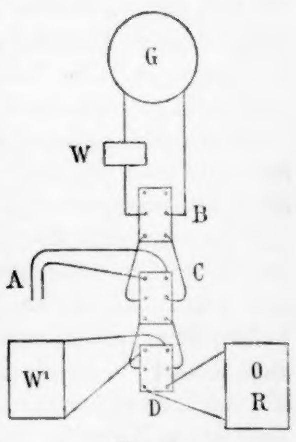


Fig. 2.

meters nach beiden Richtungen, wenn das Clarkelement in den Bogen geschaltet wurde, betrug durchschnittlich etwa 57·5 mm. Man schätzt die Zehntelmillimeter. Das Normalelement ist früher von Le Blanc[1]) gebraucht worden, und ich habe den Wert 1·437 Volt als richtig angenommen, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass das Verhältnis meines Elementes zu einem zweiten Clarkelement und zu zwei Kalomelelementen sich nicht geändert hatte.

Ich hatte vier Elektroden aus demselben Stück Platin angefertigt, welche ungefähr 4 qcm gross waren. Drähte kann man nicht brauchen wegen der schnellen Polarisation. Die elektromotorische Kraft meiner Ketten nahm mit steigender Oberfläche der Elektroden bis auf eine gewisse Grenze rasch zu. Nachdem dieser Endpunkt bei etwa $^1/_2$ qcm erreicht war, war die elektromotorische Kraft von der Grösse der Elektroden unabhängig. Es ist auch einerlei, ob die Elektroden blank oder platiniert sind, soweit es den numerischen Wert der Beobachtungen betrifft; doch kommen Unregelmässigkeiten bei den platinierten Elektroden weniger vor, und sie sind aus praktischer Erfahrung den anderen vorzuziehen. Die Hauptschwierigkeit ist, die Elektroden gleich zu machen und zu halten. Das letzte ist unmöglich; doch ist es mir gelungen, dieses Ziel annähernd zu erreichen. Ich habe die Elektroden folgenderweise bereitet. Nach der Platinierung wurden sie mit Schwefelsäure ausgekocht, abgewaschen und im Bunsen-Brenner ausgeglüht. Dann wurden sie in einen Becher voll verdünnter Schwefelsäure gestellt und mit dem Galvanometer verbunden. Schlug die Nadel aus, wie gewöhnlich der Fall war, so wurden sie in der Schwefelsäure sich selbst überlassen, alternierend in Berührung miteinander gebracht und getrennt, bis bei Verbindung mit dem Galvanometer kein Ausschlag folgte. Wurde dieser Ruhepunkt gar zu langsam erreicht, so habe ich es oft vorteilhaft gefunden die Elektroden noch einigemal auszuglühen. Wenn die Elektroden nicht mehr als 3—5 Millivolt verschieden waren, habe ich sie mit Wasser abgespült, ausgeglüht und nochmals geprüft, um zu sehen, ob die Gleichheit eine dauernde oder eine zufällige, vorübergehende sei. Bestanden die Elektroden diese zweite Prüfung, so wurden sie wieder gereinigt und waren endlich zum Gebrauch fertig. Wenn die Elektroden am Anfang stark voneinander abwichen, so kann es Stunden, ja zuweilen Tage dauern, bevor sie gleich gemacht werden können. Sind sie einmal wirklich gleich, so bleiben sie ziemlich lange in diesem Zustand. Nach jedem Versuch wurden sie abgewaschen, mit Schwefelsäure aus-

[1]) Diese Zeitschr. 8, 306. 1891.

gekocht, wieder abgewaschen und ausgeglüht. Verglichen wurden sie nur am Morgen, Mittag und Abend, ausgenommen wenn der Gang der Messungen zeigte, dass eine Änderung stattgefunden hatte. Über Nacht standen sie immer in verdünnter Schwefelsäure, da sie sich auf diese Weise am nächsten Morgen in besserem Zustand befanden, als wenn sie in reinem Wasser gewesen wären. Die Platinierung braucht man nur selten zu erneuern. Bei der Abkühlung nach dem Ausglühen wird ohne Zweifel etwas Gas von dem Platin absorbiert, welches vielleicht einen Einfluss auf den absoluten Wert der elektromotorischen Kraft ausüben könnte. Da es bei meiner Untersuchung weniger auf die Feststellung eines absoluten Wertes als auf die Ermittelung etwa vorhandener Regelmässigkeiten und allgemeiner Beziehungen ankam, habe ich geglaubt, diese Gefahr ganz ausser Betracht lassen zu dürfen und habe mich nur bemüht, durch gleiche und gleichzeitige Behandlung der Elektroden mich von unregelmässigen Störungen zu befreien.

Die Lösungen enthielten womöglich annähernd $^1/_5$ g-Molekül im Liter. Die Kaliumpermanganatlösung war nur halb so stark und von den weniger löslichen Salzen, wie z. B. $KClO_4$, wurden gesättigte Lösungen hergestellt. Die Lösungen waren nicht genau aus Gründen, welche weiter unten gegeben werden. Ich habe selbstverständlich nur ausgekochtes Wasser verwendet. Die Chemikalien wurden meistens von Kahlbaum bezogen, Chromoacetat von Schuchardt. Sie wurden keiner weiteren Reinigung unterzogen. Die Versuchstemperatur war die Zimmertemperatur, ungefähr 16—18°. Die Versuche wurden auf folgende Weise angestellt. Ein Elektrodengefäss A wurde mit dem zu untersuchenden Oxydationsmittel, ein zweites Gefäss B mit einem Reduktionsmittel gefüllt und die beiden mittelst des umgekehrten Hebers verbunden, welch letzterer gewöhnlich mit einer Chlornatriumlösung unbekannter Stärke beschickt wurde. Die Kette wurde in den Galvanometerkreis eingeschaltet und drei oder vier Ablesungen nach beiden Seiten gemacht. Den Mittelwert dieser Ablesungen werde ich als eine Beobachtung bezeichnen. Dann ersetzte ich die Elektrode in der Oxydationslösung A durch eine dritte und machte wieder eine Reihe Ablesungen. Die Lösung im Reduktionsgefässe B wurde ausgegossen, neue hineingefüllt und der Galvanometerausschlag nochmals bestimmt. Es wurde dann die Elektrode im Gefäss B durch eine vierte ersetzt und endlich die Lösung in A erneuert. Wenn die grösste Abweichung zweier Beobachtungen nicht mehr als ein Hundertstel Volt beträgt, darf man annehmen, dass der Fehler, welcher von einer Verschiedenheit der Elektroden herrührt, aus dem Mittelwert verschwinden wird. Vor und nach jedem Ver-

such wurde der von dem Clarkelement hervorgebrachte Ausschlag bestimmt. Dieser erwies sich als äusserst konstant. Es blieb nur übrig, die konstanten Fehler zu beseitigen. Dies geschah möglichst vollständig dadurch, dass die Messungen an anderen Tagen mit anderen frisch hergestellten Lösungen wiederholt wurden. Die in Tabelle I aufgeführten Werte sind die Mittelwerte aus zehn bis zwanzig übereinstimmenden Beobachtungen. Unter übereinstimmenden Beobachtungen verstehe ich solche, wo die maximale Abweichung vier Hundertstel Volt beträgt. Thatsächlich fallen die meisten Beobachtungen entweder innerhalb einer Grenze von zwei Hundertstel Volt, oder sie sind so weit entfernt davon, dass sie offenbar der Wirkung von Verunreinigungen zuzuschreiben sind. Es ist nicht immer möglich gewesen, drei oder vier Ablesungen nach jeder Seite zu machen. Bei der Lösung von $SnCl_2$ in Kalilauge fängt der Wert so schnell an zu sinken, dass man keine zwei aufeinanderfolgende Ablesungen gleich bekommen kann. Die Lösung von NaH_2PO_2 ist wegen ähnlichen Verhaltens schwer messbar und ebenfalls die alkalische Lösung von Chromoacetat. In solchen Fällen sah ich mich gezwungen, die erste Ablesung als die richtige anzunehmen und sie besonders oft zu prüfen. Es lässt sich nun etwas über den Genauigkeitsgrad der Versuche sagen. Der wahrscheinliche Fehler einer Ablesung auf der Skala beträgt $^1/_{10}$ mm, gleich 0·025 Volt. Die verschiedenen Beobachtungen stimmen so gut miteinander überein, dass der berechnete wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes äusserst klein ausfällt. Ich gebe ihn nicht, weil hier gerade ein Fall ist, wo dies eine ganz falsche Meinung über die Genauigkeit der Versuche geben könnte. Der konstante Fehler kann hier beliebig gross sein. Sehr kleine Verunreinigungen der Flaschen, der Gefässe oder der Elektroden genügen, um grosse Abweichungen, fünf Hundertstel, Zehntel-Volt und noch mehr, hervorzubringen. Diese Werte sind zuweilen so konstant, dass sie sich in vielen Fällen von den wahren Werten kaum unterscheiden lassen. Man kann nur die Versuche möglichst oft unter möglichst verschiedenen Umständen ausführen, um dadurch einen Einblick zu gewinnen, welche von den verschiedenen Reihen übereinstimmender Werte die wahrscheinlichste ist. In den meisten Fällen kann man es leicht unterscheiden, wenn eine gewisse Abweichung nur selten vorkommt, oder auf eine bekannte Ursache zurückgeführt werden kann; doch hat man keinerlei Sicherheit, dass irgend welche Beobachtungsreihe von einem groben konstanten Fehler frei ist. Ich habe aber die meisten Zahlen so oft kontrolliert, dass sie in den meisten Fällen wahrscheinlich innerhalb $\pm$ 0·02 Volt zuverlässig sind, mit Ausnahme von der alkalischen Chromo-

acetatlösung, wo der Fehler leicht $\pm 0{\cdot}05$ Volt erreichen kann. Die Zahlen sind nicht so genau, wie ich es wünschte, doch machen etwaige Fehler in den Bestimmungen keine Änderung in den allgemeinen Regelmässigkeiten. Die Beziehungen, welche sich ergeben, gelten, selbst wenn eine jede Zahl einen bedeutend konstanten Fehler enthielte. Der konstante Fehler bei irgend welcher Lösung beeinflusst die ganze Reihe, worin diese Lösung als Glied vorkommt, und ändert somit nur den numerischen Wert der Beziehungen, nicht deren Natur.

In der Tabelle I (S. 394) gebe ich das Beobachtungsmaterial: Alle Werte in dieser und in den folgenden Tabellen sind in Volts ausgedrückt. Wie sich aus der Tabelle ergiebt, habe ich nur einige Reihen vollständig bestimmt; für die anderen Körper habe ich nur so viele Werte bestimmt, dass deren Plätze in der Tabelle festgestellt werden.

Die alkalischen Lösungen von Chlor, Brom und Zinkchlorür enthielten keinen Überschuss von Kalilauge; in den entsprechenden Lösungen von Ferrocyankalium, Jod und den organischen Verbindungen war Kalilauge in reichlicher Menge vorhanden. Bei den letztgenannten Reduktionsmitteln steigt der Wert der elektromotorischen Kraft mit zunehmendem Gehalt an Kali bis auf einen Grenzwert; darüber hinaus ist der Wert von der vorhandenen Alkalimenge unabhängig. Dieser Grenzwert ist es, welchen ich in der Tabelle gegeben habe. Kupferchlorür wurde durch Fällung mit Wasser aus salzsaurer Lösung dargestellt, schnell abgewaschen und zwischen Fliesspapier teilweise getrocknet. Der noch vollkommen weisse Körper war mit Wasser geschüttelt und die Lösung, welche eine schwach gelbliche Farbe hatte, gemessen.

Obgleich Kupferchlorür so gut wie unlöslich in reinem Wasser ist, zeigt die wässerige Lösung eine grössere Reduktionskraft als die mit Salzsäure versetzte Lösung. $MnCl_4$ wurde durch Auflösung MnO_2 in Salzsäure in der Kälte dargestellt. Es war immer freie Säure vorhanden. Der Wert, welcher als neutrales Ferrosulfat bezeichnet wird, ist schwer zu erreichen und bleibt nicht konstant. Er lässt sich nur beobachten, wenn die Lösung von Ferrisalzen und freier Säure absolut frei ist. Ich habe ihn bei Ferrosulfat und Eisenchlorür beobachtet; bei Eisenoxalür bin ich sehr nahe an den richtigen Wert gekommen, ohne ihn genau zu erreichen. Durch Zusatz von Säure und zwar ohne Rücksicht auf die zugesetzte Menge wird die elektromotorische Kraft konstanter, doch zur selben Zeit um 0·16 Volt niedriger. Diese Erscheinung deutet auf zwei Reaktionen hin. Da im zweiten Falle Eisensulfat, resp. Eisenchlorid gebildet wird, ist es wahrscheinlich, dass die elektromotorische Kraft der neutralen Lösung der Bildung eines Oxysalzes zuzu-

Tabelle I.

	K. Permanganat $+ H_2SO_4$	$Cl_2 . KCl$	$MnO_2 . HCl$	$KJO_3 + H_2SO_4$	$Br_2 . KBr$	$KClO_3 + H_2SO_4$	$H_2Cr_2O_7$	$Br_2 . KOH$	$KClO_4 + H_2SO_4$	HNO_3	Fe_2Cl_6	$Cl_2 . KOH$	$KNO_3 + H_2SO_4$	$K_2Cr_2O_7$	Ferricyankal.	$J_2 . KJ$	KFe_2 Oxal.
$SnCl_2 . KOH$	2·061	1·969	1·931		1·723		1·697	1·618				1·486		1·366	1·285	1·190	
Schwefelnatrium	1·855	1·758	1·721	1·578	1·519	1·506	1·486	1·405		1·349		1·278	1·226	1·154	1·071	0·981	0·938
Hydroxylamin KOH		1·725			1·480									1·120	1·039		
Chromoacetat KOH		1·696			1·454									1·094			
Pyrogallol KOH	1·680	1·590	1·546		1·348		1·316	1·233						0·984	0·901	0·808	
Hydrochinon KOH	1·531						1·165							0·828	0·745		
Schützenberger	1·485	1·386	1·348		1·143		1·115							0·783	0·702		
KFe-Oxalür		1·379												0·775	0·692		
Chromoacetat + KOH		1·301			1·058		1·028							0·696			
Ferrocyankalium		1·190			0·948		0·925							0·589			
Jod + KOH		1·178			0·934		0·905							0·572	0·494		
$SnCl_2 . HCl$	1·265	1·171	1·129		0·928	0·920	0·900	0·819				0·688		0·566	0·486	0·392	
Arsenigsaur. Kalium	1·256	1·160	1·122		0·918		0·889	0·809				0·679		0·556	0·478	0·383	0·343
NaH_2PO_2		1·152					0·879							0·545			
Cu_2Cl_2	1·203	1·104			0·865		0·836							0·503			
$Na_2S_2O_3$	1·189	1·088			0·846		0·820	0·736				0·607		0·487	0·407	0·311	
Na_2SO_3	1·181	1·082	1·043	0·905	0·839	0·830	0·812	0·729	0·682	0·672	0·654	0·601	0·556	0·478	0·399	0·304	0·263
Na_2HPO_3		1·071					0·802							0·469	0·390		
Ferrocyankalium	1·168	1·070	1·033	0·894	0·828		0·801	0·719	0·671	0·661	0·642	0·589	0·544	0·467	0·387	0·294	0·252
F_2SO_4, neutral	1·129						0·764							0·428			
Hydroxylamin HCl		1·028			0·786									0·425	0·345		
$NaHSO_3$	1·100	1·001	0·962	0·826	0·758	0·752	0·733	0·651	0·603	0·594	0·575	0·524	0·474	0·400	0·318	0·225	0·182
H_2SO_3	1·044	0·946			0·705		0·679	0·596				0·469		0.345	0·263	0·171	
$FeSO_4 . H_2SO_4$	0·968	0·875			0·628		0·602							0·268	0·191	0·092	

schreiben ist. Es lässt sich vermuten, dass ein entsprechender Wert für Zinnchlorür existiert, doch ist es mir nie gelungen, einen solchen ausfindig zu machen, wahrscheinlich wegen der Schwierigkeit, Zinnchlorür vollkommen rein in Lösung herzustellen. Bei Zinnchlorür plus Salzsäure zeigt sich ein dieser Lösung eigentümliches Verhalten. Häufig stellt sich beim Schliessen des Bogens der richtige Wert nicht sofort ein, sondern einer, der annähernd zwei Zehntel Volt niedriger liegt. Langsam steigt die elektromotorische Kraft der Kette bis auf die in der Tabelle I aufgeführte Zahl. Es kann zuweilen eine halbe Stunde dauern, bevor dieser Endpunkt erreicht wird. Bei allen anderen Lösungen ändert sie sich mit der Zeit entweder nur wenig, oder sie nimmt ab; nur in diesem einen Falle ist eine Zunahme beobachtet worden. Kaliumpermanganat ist in alkalischer Lösung so unwirksam und in neutraler Lösung so schwankend, dass ich die entsprechenden Werte nicht bestimmt habe. Es sind also nur die Zahlen für die saure Lösung aufgeführt. Diese lassen sich leicht bestimmen, so lange kein Niederschlag auf der Oberfläche der Elektroden entsteht.

Der Zusatz von KCl resp. KBr und KJ zu den Lösungen von Chlor, Brom und Jod erniedrigt den Wert für diese Substanzen um fünf bis acht Hundertstel Volt, doch sind die Werte für die reinen Körper so schwankend und vorübergehend, dass ich von deren Bestimmung abgesehen habe, namentlich weil man nicht sicher sein kann, dass eine reine Lösung vorliegt, und dass die Halogene das Wasser nicht spurenweise angegriffen haben. Es ist auch wahrscheinlich, dass eine vollkommen reine Lösung von Brom in Wasser keine Ablenkung des Galvanometers hervorbringen könnte, wegen der Abwesenheit von Elektrolyten zur Stromleitung. Bei NaH_2PO_2 ist die Abnahme der elektromotorischen Kraft so schnell, dass man sich leicht täuschen kann, wie ich denn zuerst der Meinung war, dass die Werte für Na_2HPO_3 und NaH_2PO_2 identisch seien. Bei weitem das stärkste Reduktionsmittel, das ich untersucht habe, ist eine Lösung von Ferrosulfat in Ammoniak, also von Ferrohydrat. Es ist mir nie gelungen, einen entfärbten Niederschlag zu messen, und da der Wert keinen Augenblick konstant bleibt, habe ich nur konstatieren können, dass die elektromotorische Kraft für die reine Substanz, gegen Chromsäure gemessen, jedenfalls nicht unter 1·75 Volt liegt.

Wenn ein Körper an und für sich unstabil ist, bieten die Messungen grosse Schwierigkeiten dar. Dies ist namentlich der Fall bei der freien Überchlorsäure. Hier muss man sich des ersten Ausschlags des Galvanometers bedienen, und auch dann bekommt man oft Werte, die

ungeheure Abweichungen voneinander zeigen. Die freie salpetrige Säure ist schwer zu messen, wegen des Auftretens von Gasblasen an den Elektroden.

Die Eigenschaften der Jod $+ KOH$-Lösung verdient eine besondere Erwähnung. In diesem Falle, wie bei den entsprechenden Chlor- und Bromlösungen wurde verdünnte Kalilauge der gesättigten wässerigen Lösung allmählich zugesetzt mit der Erwartung, dass das entstehende aktive Produkt hauptsächlich der Formel KJO entsprechen würde, welches ein Oxydationsmittel sein soll. Die alkalischen Lösungen von Chlor und Brom sind in der That Oxydationsmittel; Jod $+ KOH$ dagegen ist ein Reduktionsmittel. Dies zeigt sich elektrisch aus der Richtung des Stromes und aus dem Verhalten der elektromotorischen Kraft, wenn die Lösung gegen Oxydationsmittel oder Reduktionsmittel geschaltet wird. Ich habe es auf chemischem Wege festgestellt. Setzt man einer Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid einen Tropfen der Jodlösung zu, so sieht man die blaue Farbe sofort erscheinen. Ob hierbei das Turnbullsche oder das Berliner Blau gebildet wird, ist nebensächlich. Wahrscheinlich ist es das Eisenchlorid, das reduziert wird, weil letzteres das stärkere der beiden Oxydationsmittel ist. Eine weitere Eigentümlichkeit der alkalischen Jodlösung ist, dass die elektromotorische Kraft sich mit der Zeit ändert. Eine frisch bereitete Lösung ist ein schwächeres Reduktionsmittel als eine, welche ein paar Tage gestanden hat. Meine Messungen wurden deswegen in diesem Falle mit alten Lösungen ausgeführt. Dieses Verhalten steht vielleicht im Einklang mit den Resultaten von Gore[1]). Nach einigen nicht sorgfältig ausgeführten Versuchen bin ich geneigt anzunehmen, dass die alkalischen Chlor- und Bromlösungen mit der Zeit eine Änderung erleiden; doch habe ich diese nicht näher untersucht. Chemische Versuche über die Natur der Erscheinungen habe ich nicht angestellt.

Es hat mich interessiert, den Einfluss des indifferenten Ions auf die elektromotorische Kraft zu bestimmen. Im allgemeinen darf man sagen, dass es keinen ausübt. Eisenchlorür, Eisenvitriol und Eisenoxalür, jedes mit der betreffenden Säure versetzt, geben identische Werte. Gleiche Zahlen erhält man für Natrium- und Kaliumsulfit; für Natrium- und Bariumthiosulfat; für Natrium- und Kaliumbisulfit; für Schwefelnatrium und Schwefelbaryum. Es ist dasselbe, ob man eine Salzlösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt. Es ist also einerlei, ob das wirksame Ion das positive oder das negative sei; ob es an ein

---

[1]) Phil. Mag. (5) **33**, 350. 1892.

einwertiges oder ein zweiwertiges Radikal gebunden ist. Aber wenn das betreffende Ion in zwei Fällen verschieden ist, darf man voraussagen, dass die beobachteten elektromotorischen Kräfte verschieden ausfallen müssen. (Vergleiche hierzu die Werte für Kaliumferrioxalat und Kaliumferrooxalat mit den Ferri- und Ferrosalzen.) Dagegen ist eine Reihe Ausnahmen vorhanden und zwar in allen Fällen, wo Wasserstoffionen in Betracht kommen. Natriumsulfit ist von Natriumbisulfit verschieden; letzteres wieder von der schwefeligen Säure. Kaliumbichromat giebt nicht dasselbe wie die Chromsäure, und das gleiche gilt für alle oxydierenden Salze und die entsprechenden Säuren. Diese Ausnahmen lassen sich alle unter eine Rubrik bringen, wofür folgende Regel allgemein gültig ist: Zusatz von Säure erhöht, Zusatz von Alkali erniedrigt die elektromotorische Kraft eines Oxydationsmittels; das Gegenteil gilt für ein Reduktionsmittel. Dies ist um so interessanter, weil in Bezug auf die Richtung des Stromes ein Reduktionsmittel sich gegen ein Oxydationsmittel verhält wie eine Base gegen eine Säure, d. h. der Strom geht durch die Flüssigkeit vom ersteren zum letzteren.

Ostwald hat angegeben, dass die Einwirkung der an den Elektroden angrenzenden Substanzen gänzlich unabhängig sein muss von der Natur und Zusammensetzung der Flüssigkeiten, mittelst deren die Leitung hergestellt wird. Diese Voraussage habe ich aufs vollständigste bestätigt gefunden[1]). Ich habe die zu untersuchenden Flüssigkeiten direkt miteinander verbunden; ich habe Lösungen von verschiedenen Salzen, von Säuren, von Reduktionsmitteln und von Oxydationsmitteln zwischengeschaltet und in keinem einzigen Falle habe ich eine abweichende elektromotorische Kraft wahrnehmen können.

Etwas Ähnliches ist von Koosen[2]) beobachtet worden, wenn ich seine Abhandlung richtig verstanden habe. In seiner Zink-Platin- und Zink-Kupferkette hat er saure Lösungen von Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsulfat zwischengeschaltet, offenbar ohne eine Änderung der elektromotorischen Kraft hervorgebracht zu haben, obgleich er dieses nirgendwo ausdrücklich betont.

Dass man beliebige Flüssigkeiten zwischenschalten darf, ist für die Praxis sehr vorteilhaft, da es sonst unmöglich wäre, Lösungen wie Ferrocyankalium gegen Ferrisalze zu messen, weil der unlösliche Niederschlag die weitere Stromleitung hindert. Man kann aber dies Prinzip noch weiter verfolgen. Man kann sogar die beiden Flüssigkeiten metal-

---

[1]) Vgl. Wild, Pogg. Ann. **103**, 353. 1858.

[2]) Wied. Ann. **32**, 514. 1887.

lisch miteinander verbinden, wenn man dafür sorgt, dass keine Polarisation stattfindet. Ich habe folgende Kette aufgestellt

$$Pt.R.NaCl.Hg_2Cl_2.Hg.Hg_2Cl_2.NaCl.O.Pt,$$

welche ich durch Aus- und Einschaltung eines umgekehrten Hebers in folgende umwandeln konnte:

$$Pt.R.NaCl.O.Pt.$$

Hier bedeutet R und O die Lösungen von Reduktions- resp. Oxydationsmitteln. Diese beiden Ketten sind einander vollkommen identisch. Ich habe diese an beinahe allen von mir untersuchten Ketten geprüft, so dass die Beziehung eine allgemeine und keine zufällige ist. Die Einrichtung mit dem Quecksilber ist allen anderen vorzuziehen, weil auf diese Weise Diffusion zwischen den beiden Elektrodengefässen gänzlich ausgeschlossen ist. Dass die Einführung des Quecksilbers unter diesen Umständen keinerlei Störung mit sich bringen kann, sieht man sofort ein. Die Anordnung „$NaCl.Hg_2Cl_2.Hg.Hg_2Cl_2.NaCl$" ist vollkommen symmetrisch, wenn die Chlornatriumlösungen gleich sind, was immer der Fall war, und deswegen ist kein Grund vorhanden, warum ein Strom in die eine oder die andere Richtung sich bewegen soll. Dieser Fall oder eine komplizierte Modifikation desselben ist schon von Nernst[1]) theoretisch behandelt worden. In Bezug auf die durch das Quecksilber hervorgebrachten elektromotorischen Kräfte ist die Anordnung:

$$Pt.R.NaCl.Hg_2Cl_2.Hg.Hg_2Cl_2.NaCl.O.Pt$$

offenbar identisch mit

$$Hg.Hg_2Cl_2.NaCl.O.Pt.R.NaCl.Hg_2Cl_2.Hg,$$

und für diesen Fall hat Nernst für die an den Elektroden erzeugten Kräfte die Formel entwickelt:

$$E = p_0\left(\log\frac{p_1}{P} - \log\frac{p_2}{P}\right),$$

wo „p_0 den Druck in einer Lösung bezeichnet, welche in der Volumeinheit die an das Anion gebundene Elektrizitätsmenge — 1 enthält" und „p_1 und p_2 den osmotischen Druck des Anion an den beiden Elektroden" bedeutet. P ist die sogenannte Lösungstension des Metalls. Da in unserem Falle $p_1 = p_2$, so wird $E = 0$.

Wenden wir uns nun zu den quantitativen Beziehungen, so lehrt uns der erste Blick auf die Tabelle I, dass die elektromotorische Kraft dieser Art Ketten eine stark ausgeprägte additive Eigenschaft ist. Bilden wir die Differenzen irgendwelcher vertikalen oder horizontalen

[1]) Diese Zeitschr. 4, 155. 1889.

Reihen, so finden wir diese konstant innerhalb der Versuchsfehler. Dies lässt sich leichter übersehen in den Tabellen II und III, wo die gebildeten Differenzen für einige der vollständigsten Reihen zusammengestellt worden sind. (Siehe diese Tabellen.)

Tabelle II.

	$Cl_2.KCl\,K_2Cr_2O_7$	$Br_2\,KBr\,K_2Cr_2O_7$	$H_2Cr_2O_7\,K_2Cr_2O_7$	$Cl_2\,KCl$ Ferricyk.	$Br_2\,KBr$ Ferricyk.	$H_2Cr_2O_7$ Ferricyk.	$K_2Cr_2O_7$ Ferricyk.	$Cl_2.KCl\,H_2Cr_2O_7$	$Br_2.KBr\,H_2Cr_2O_7$	$Cl_2\,KCl\,Br_2.KBr$
$SnCl_2\,KOH$	0·603	0·357	0·331	0·684	0·438	0·412	0·081	0·272	0·026	0·246
Na_2S	0·604	0·365	0·332	0·687	0·448	0·415	0·083	0·276	0·033	0·239
Hydroxylamin + KOH	0·605	0·360		0·686	0·441		0·081			0·245
Chromoacetat + KOH	0·602	0·360								0·242
Pyrogallol KOH	0·604	0·364	0·332	0·689	0·447	0·415	0·083	0·274	0·032	0·242
Hydrochinon KOH			0·337			0·420	0·083			
Schützenberger	0·603	0·360	0·332	0·684	0·441	0·413	0·081	0·271	0·028	0·243
K.-Ferrooxalat	0·604			0·687			0·083			
Chromoacetat	0·605	0·362	0·332					0·273	0·030	0·243
Ferrocyankalium KOH	0·601	0·359	0·336					0·265	0·023	0·242
$J_2.KOH$	0·606	0·362	0·333	0·684	0·440	0·411	0·078	0·273	0·029	0·244
$SnCl_2.HCl$	0·605	0·362	0·334	0·683	0·442	0·414	0·081	0·271	0·028	0·243
Arsensaures Kalium	0·604	0·362	0·333	0·682	0·440	0·411	0·078	0·271	0·029	0·242
NaH_2PO_2	0·607		0·334					0·273		
Cu_2Cl_2	0·601	0·362	0·332					0·268	0·029	0·239
$Na_2S_2O_3$	0·601	0·359	0·333	0·681	0·439	0·413	0·080	0·268	0·026	0·242
Na_2SO_3	0·604	0·361	0·334	0·683	0·440	0·415	0·079	0·270	0·027	0·243
Na_2HPO_3	0·602		0·333	0·681		0·412	0·079	0·269		
Ferrocyankalium	0·603	0·361	0·334	0·683	0·441	0·414	0·080	0·269	0·027	0·242
$FeSO_4$ neutral			0·336							
Hydroxylamin HCl	0·603	0·361		0·683	0·441		0·080			0·242
$NaHSO_3$	0·601	0·358	0·333	0·683	0·440	0·415	0·082	0·268	0·025	0·242
H_2SO_3	0·601	0·360	0·334	0·683	0·442	0·416	0·082	0·267	0·026	0·241
$FeSO_4.H_2SO_4$	0·607		0·333	0·684	0·437	0·411	0·077	0·273	0·026	0·241
Mittelwerte =	0·603	0·361	0·333	0·684	0·441	0·414	0·081	0·271	0·028	0·242

Daraus ergiebt sich, dass in einigen Bestimmungen, wie z. B. Ferrocyankalium + KOH gegen Chromsäure ein Fehler vorhanden sein muss, doch ist die Übereinstimmung im allgemeinen als eine recht gute anzusehen. Ich habe die Mittelwerte für alle Reihen berechnet und in den Tabellen IV und V (S. 402—405) mitgeteilt. Die Tabellen sind so geordnet, dass eine gegebene Zahl den mittleren Wert der konstanten Differenz darstellt, wenn man sich die elektromotorische Kraft des linksstehenden Körpers gegen irgendwelches Oxydations- resp. Reduktionsmittel von der elektromotorischen Kraft des obenstehenden Körpers gegen dasselbe Oxydations- resp. Reduktionsmittel abgezogen denkt. Das Minuszeichen bedeutet, dass die Differenz negativ ist.

Tabelle III.

	$SnCl_2.KOH$ $NaHSO_3$	Na_2S $NaHSO_3$	$SnCl_2.HCl$ $NaHSO_3$	Na_2SO_3 $NaHSO_3$	Ferricyk. $NaHSO_3$	$SnCl_2.KOH$ Ferricyk.	Na_2S Ferricyk.	Na_2S Na_2SO_3	$SnCl_2HCl$ Na_2SO_3	$SnCl_2KOH$ Na_2S
K. Permanganat + H_2SO_4	0·961	0·755	0·165	0·081	0·068	0·893	0·687	0·674	0·084	0·206
$Cl_2.KCl$	0·968	0·757	0·170	0·081	0·069	0·899	0·688	0·676	0·089	0·211
$MnO_2.HCl$	0·969	0·759	0·167	0·081	0·071	0·898	0·688	0·678	0·086	0·210
$KJO_3.H_2SO_4$		0·752		0·079	0·068		0·684	0·673		
$Br_2.KBr$	0·968	0·761	0·170	0·081	0·071	0·895	0·691	0·680	0·089	0·204
$KClO_3.H_2SO_4$		0·754	0·170	0·078				0·676	0·090	
$H_2Cr_2O_7$	0·964	0·753	0·167	0·079	0·068	0·896	0·685	0·674	0·088	0·211
$Br_2.KOH$	0·967	0·754	0·168	0·078	0·068	0·899	0·686	0·676	0·090	0·213
$KClO_4.H_2SO_4$				0·079	0·068					
HNO_3		0·755		0·078	0·067		0·688	0·677		
Fe_2Cl_6				0·079	0·067					
$Cl_2.KOH$	0·962	0·754	0·164	0·077	0·065	0·897	0·689	0·677	0·087	0·208
$KNO_3.H_2SO_4$		0·752		0·082	0·070		0·682	0·670		
$K_2Cr_2O_7$	0·966	0·754	0·166	0·078	0·067	0·899	0·687	0·676	0·088	0·212
Ferricyankalium	0·967	0·753	0·168	0·081	0·069	0·898	0·684	0·672	0·087	0·214
$J_2.KJ$	0·965	0·756	0·167	0·079	0·069	0·896	0·687	0·677	0·088	0·209
Kaliferrioxalat		0·756		0·081	0·070		0·686	0·675		
Mittelwerte =	0·966	0·755	0·167	0·080	0·068	0·897	0·687	0·675	0·088	0·210

Wir können offenbar die elektromotorische Kraft, wie so viele andere Dinge, als die algebraische Summe[1]) darstellen der allgemeinen Form nach

$a_1 + b_1$	$a_2 + b_1$	$a_3 + b_1$	etc.
$a_1 + b_2$	$a_2 + b_2$	$a_3 + b_2$	etc.
$a_1 + b_3$	$a_2 + b_3$	$a_3 + b_3$	etc.
etc.	etc.	etc.	etc.

Ich habe weiter zwei Oxydationsmittel gegeneinander geschaltet und beobachtet, dass der Ausschlag des Galvanometers den in Tabelle V aufgeführten Differenzen entsprach. Dieses habe ich eingehender geprüft und die Ergebnisse sind in den Tabellen VI und VII zusammengestellt. Unter „ber." stehen die aus den Tabellen IV und V entnommenen Mittelwerte. Unter „beob." stehen die direkt beobachteten Werte. Seien X und Y zwei Oxydationsmittel und Z ein Reduktionsmittel. Ich habe X gegen Z gemessen, gleich darauf Y gegen Z und sofort X gegen Y geschaltet. Die Differenz der beiden ersten Werte war immer gleich dem dritten Werte. Auf diese Weise werden alle Fehler

[1]) Über einen anderen Ausdruck vgl. Poggendorff, Pogg. Ann. **50**, 263, 1840.

eliminiert, welche von Verunreinigungen und ungleichen Elektroden herrühren und die Beziehung ist von den numerischen Werten in den Tabellen VI und VII (s. S. 404 und 405) ganz unabhängig.

Wir haben noch die sekundären Einflüsse der Konzentration, der Zeit, der Verunreinigungen und Elektroden zu betrachten. Grosse Änderungen der Konzentration bringen kleine oder keine Änderungen der elektromotorischen Kraft hervor.

In der Tabelle VIII (s. S. 406) wurden die Messungen gegen Fünftel normal $NaHSO_3$ gemacht. Die Zahlen nach dem Namen bedeuten g-Molekel im Liter.

In Tabelle IX (s. S. 406) werden die Messungen gegen $^1/_5 Br + KBr$ gemacht.

In Tabelle X (s. S. 406) ist das nicht aufgeführte Glied $^1/_5 K_2 Cr_2 O_7$.

In Tabelle XI (s. S. 406) ist A eine Lösung unbekannter Stärke von Eisenchlorid, B ist auf die Hälfte verdünnt und C auf ein Viertel.

Aus diesen Tabellen dürfte man den Schluss ziehen, dass die Konzentration überhaupt keinen Einfluss hatte; doch weiss ich nicht, ob dies gerechtfertigt sei. Bei Verdünnungen von 500 Litern sind die Werte durchschnittlich 0·02 bis 0·03 Volt niedriger als bei 5 Liter und zwar für Oxydationsmittel ebenso wie für Reduktionsmittel. Bei dieser Verdünnung sind die experimentellen Schwierigkeiten sehr gross. Die Werte sind nicht konstant und selbstverständlich hat irgendwelche Zersetzung oder Verunreinigung einen ausser allen Verhältnissen grossen Einfluss. Ich möchte daher die Frage, wie weit die Konzentration[1]) einen Einfluss hat, dahingestellt sein lassen, da ich hoffe, die theoretische Seite dieser Erscheinungen später ausführlicher behandeln zu können. Hier will ich nur sagen, dass innerhalb sehr weiter Grenzen der Einfluss verschwindend ist.

Nach der Theorie sollten Oxydations- und Reduktionsketten ganz unpolarisierbar sein. Dass dies nicht überall der Fall ist, zeigt das Verhalten der Platindrähte als Elektroden, doch trifft es in vielen Fällen sehr nahe zu, wie die Tabellen zeigen. Die Zeiten sind in Minuten gegeben; der Körper, dessen Name den Zeiten gegenüber gestellt wird, bildet die eine Seite der Kette für alle in der Tabelle gegebenen Messungen.

Eine Kette aus $Na_2 SO_3$ und Chromsäure habe ich zehn Minuten mittelst eines 10 cm langen dicken Kupferdrahtes kurz geschlossen. Der Wert fiel dabei, aber nach ein paar Minuten kam er ganz genau auf den ursprünglichen zurück.

---

[1]) Konzentrationsströme: Nernst, Ztschr. f. ph. Ch. 4, 129. 1889.

Tabelle IV.

	$SnCl_2 + KOH$	Na_2S	$H_2NOH + KOH$	Chromoacetat + KOH	Pyrogallol + KOH	Hydrochinon + KOH	Schützenberger	KFe'' Oxalür	Chromoacetat	$K_4Fe(CN)_6 + KOH$	$J_2 . KOH$
$SnCl_2 . KOH$	0.000	–0.210	–0.245	–0.271	–0.382	–0.535	–0.581	–0.591	–0.668	–0.776	–0.791
Na_2S	0.210	0.000	–0.035	–0.062	–0.171	–0.324	–0.371	–0.379	–0.459	–0.567	–0.581
Hydroxylamin + KOH	0.245	0.035	0.000	–0.027	–0.135	–0.292	–0.338	–0.346	–0.423	–0.533	–0.547
Chromoacetat + KOH	0.271	0.062	0.027	0.000	–0.107	–0.166	–0.311	–0.318	–0.396	–0.506	–0.520
Pyrogallol + KOH	0·382	0.171	0.135	0.107	0.000	–0.153	–0.198	–0.210	–0.289	–0.397	–0.411
Hydrochinon + KOH	0.535	0.324	0.292	0.166	0.153	0.000	–0.046	–0.053	–0.134	–0.240	–0.257
Schützenberger	0.851	0.371	0.138	0.311	0.198	0.046	0.000	–0.008	–0.086	–0.194	–0.209
KFe'' Oxalür	0.591	0.379	0.346	0.318	0.210	0.053	0.008	0.000	–0.079	–0.188	–0.204
Chromoacetat + KOH	0.668	0.459	0.423	0.396	0.289	0.134	0.086	0.079	0.000	–0.110	–0.124
Ferrocyankalium + KOH	0.776	0.567	0.533	0.506	0.397	0.240	0.194	0.188	0.110	0.000	–0.016
Jod + KOH	0.791	0.581	0.547	0.520	0.411	0.257	0.209	0.204	0.124	0.016	0.000
$SnCl_2 . HCl$	0.798	0.589	0.554	0.526	0.417	0.263	0.217	0.208	0.130	0.022	0.006
Arsenigsaures Kalium	0.808	0.597	0.563	0.537	0.427	0.275	0.226	0.217	0.140	0.032	0.016
NaH_2PO_2	0.819	0.607	0.574	0.547	0.338	0.284	0.236	0.229	0.150	0.046	0.026
Cu_2Cl_2	0.861	0.652	0.618	0.591	0.482	0.327	0.280	0.273	0.194	0.086	0.069
$Na_2S_2O_3$	0.878	0.669	0.634	0.608	0.497	0.342	0.296	0.288	0.211	0.103	0.086
Na_2SO_3	0.886	0.675	0.641	0.615	0.505	0.352	0.304	0.299	0.218	0.108	0.095
Na_2HPO_3	0.896	0.685	0.651	0.625	0.515	0·359	0.314	0.305	0.228	0.121	0.104
Ferrocyankal.	0.897	0.687	0.653	0.626	0.514	0.362	0.315	0.307	0.229	0.122	0.105
$FeSO_4$ neutral	0.934	0.725	0.692	0.666	0.553	0.401	0.354	0.347	0.266	0.161	0.143
Hydroxylamin HCl	0.940	0.730	0.695	0.668	0.560	0.402	0.358	0.349	0.272	0.163	0.159
$NaHSO_3$	0.966	0.755	0.722	0.695	0.584	0.430	0.384	0.376	0.298	0.190	0.175
H_2SO_3	1.020	0.810	0.776	0.749	0.639	0.485	0.439	0.431	0.352	0.244	0.229
$FeSO_4 H_2SO_4$	1.095	0.884	0.851	0 824	0.715	0.560	0.514	0.504	0.428	0.320	0.304

Tabelle IV.

$SnCl_2\ HCl$	Arsenigsaures Kalium	NaH_2PO_2	Cu_2Cl_2	$Na_2S_2O_3$	Na_2SO_3	Na_2HPO_3	$K_4Fe(CN)_6$	$FeSO_4$ neutral	H_2NOH HCl	$NaHSO_3$	H_2SO_3	$FeSO_4$ + H_2SO_4
–0.798	–0.808	–0.819	–0.861	–0.878	–0.886	–0·896	–0.897	–0.934	–0.940	–0.966	–1.020	–1.095
–0.589	–0.597	–0.607	–0.652	–0.669	–0.675	–0.685	–0.687	–0.725	–0.730	–0.755	–0.810	–0.884
–0.554	–0.563	–0.574	–0.618	–0.634	–0.641	–0.651	–0.653	–0.692	–0.695	–0.722	–0.776	–0.851
–0.526	–0.537	–0.547	–0.591	–0.608	–0.615	–0·625	–0.626	–0.666	–0.668	–0.695	–0.749	–0.824
–0.417	–0.427	–0.338	–0.482	–0.497	–0.505	–0.515	–0.516	–0.553	–0.560	–0.584	–0.639	–0.715
–0.263	–0.275	–0.284	–0.327	–0.342	–0.352	–0.359	–0.362	–0.401	–0.402	–0.430	–0.485	–0.560
–0.217	–0.226	–0.236	–0.280	–0.296	–0.304	–0·314	–0.315	–0.354	–0.358	–0.384	–0.439	–0.514
–0.208	–0.217	–0.229	–0.273	–0.288	–0.299	–0.305	–0.307	–0.347	–0.349	–0.376	–0.431	–0.504
–0.130	–0.140	–0.150	–0.194	–0.211	–0.218	–0.228	–0.229	–0.266	–0.272	–0.298	–0.352	–0.428
–0.022	–0.032	–0.046	–0.086	–0.103	–0.108	–0.121	–0.122	–0.161	–0.163	–0.190	–0.244	–0.320
–0.006	–0.016	–0.026	–0.069	–0.086	–0.095	–0·104	–0.105	–0.143	–0.149	–0.175	–0.229	–0.304
0.000	–0.010	–0.020	–0.064	–0.080	–0.088	–0.098	–0.099	–0.137	–0.142	–0.167	–0.222	–0.289
0.010	0.000	–0.010	–0.054	–0.071	–0.078	–0.088	–0.089	–0.127	–0.132	–0.158	–0.212	–0.288
0.020	0.010	0.000	–0.044	–0.060	–0.068	–0.078	–0.079	–0.116	–0.122	–0.147	–0.202	–0.277
0.064	0.054	0.044	0.000	–0.016	–0.024	–0.034	–0·035	–0.074	–0.078	–0.104	–0.158	–0.234
0.080	0.071	0.060	0.016	0.000	–0.007	–0.018	–0.019	–0.058	–0.061	–0.087	–0.141	–0.218
0.088	0.078	0.068	0.024	0.007	0.000	–0.010	–0.011	–0.050	–0.054	–0.080	–0.134	–0.210
0.098	0.088	0.078	0.034	0.018	0.010	0.000	–0.002	–0.040	–0.044	–0.070	–0.125	–0.199
0.099	0.089	0.079	0.035	0.019	0.011	0.002	0.000	–0.038	–0.042	–0.068	–0.123	–0.198
0.137	0.127	0.116	0.074	0.058	0.050	0.040	0.038	0.000	–0.003	–0.029	–0.084	–0.161
0.142	0.132	0.122	0.078	0.061	0.054	0.044	0.042	0.003	0.000	–0.027	–0.081	–0.156
0.167	0.158	0.147	0.104	0.087	0.080	0.070	0.068	0.029	0.027	0.000	–0.055	–0.130
0.222	0.212	0.202	0.158	0.141	0.134	0.125	0.123	0.084	0.081	0.055	0.000	–0.176
0.298	0.288	0.277	0.234	0.218	0.210	0.199	0.198	0.161	0.156	0.130	0.076	0.000

Tabelle V.

	Permangan. + H_2SO_4	$Cl_2 . KCl$	$MnO_2 . HCl$	$KJO_3 + H_2SO_4$	$Br_2 . KBr$	$KClO_3 + H_2SO_4$	$H_2Cr_2O_7$
K.Permanganat + H_2SO_4	0.000	— 0.097	— 0.135	— 0.276	— 0.339	— 0.348	— 0·366
$Cl_2 . KCl$	0.097	0.000	— 0.038	— 0.178	— 0.242	— 0.251	— 0.271
$MnO_2 . HCl$	0.135	0.038	0.000	— 0.139	— 0.203	— 0.212	— 0.232
$KJO_3 + H_2SO_4$	0.276	0.178	0.139	0.000	— 0.064	— 0.074	— 0.093
$Br_2 . KBr$	0.339	0.242	0.203	0.064	0.000	— 0.009	— 0.028
$KClO_3 + H_2SO_4$	0.348	0.251	0.212	0.074	0.009	0.000	— 0.019
$H_2Cr_2O_7$	0.366	0.271	0.232	0.093	0.028	0.019	0.000
$Br_2 . KOH$	0.448	0.352	0.313	0.175	0.110	0.101	0.082
$KClO_4 + H_2SO_4$	0.498	0.399	0.361	0.223	0.157	0.148	0.130
HNO_3	0.507	0.409	0.371	0.231	0.167	0.158	0.139
Fe_2Cl_6	0.526	0.427	0.389	0.251	0.185	0.177	0.159
$Cl_2 . KOH$	0.579	0.480	0.442	0.302	0.238	0.229	0.211
$KNO_2 + H_2SO_4$	0.626	0.528	0.490	0.351	0.285	0.277	0.258
$K_2Cr_2O_7$	0.700	0.603	0.564	0.426	0.361	0.352	0.333
Ferricyankalium	0.781	0.684	0.646	0.507	0.441	0.433	0.414
$J_2 . KJ$	0.874	0.777	0.739	0.600	0.535	0.526	0.508
Kaliumferrioxalat	0.918	0.819	0.781	0.642	0.577	0.568	0.549

Tabelle VI.

		Pyrogallol	$SnCl_2 HCl$	Arsenigs. Kalium	Na_2SO_3	Ferro-cyank.	$NaHSO_3$
Pyrogallol + KOH	beob.		— 0·417	— 0·427	— 0·505	— 0·516	— 0·584
	ber.		— 0·416	— 0·426	— 0·504	— 0·515	— 0·585
$SnCl_2 . HCl$	beob.	0·417		— 0·010	— 0·088	— 0·099	— 0·167
	ber.	0·416		— 0·010	— 0·090	— 0·098	— 0·167
Arsenigs. Kalium	beob.	0·427	0·010		— 0·078	— 0·089	— 0·158
	ber.	0·426	0·010		— 0·077	— 0·090	— 0·156
Na_2SO_3	beob.	0·505	0·088	0·078		— 0·011	— 0·080
	ber.	0·504	0·090	0·077		— 0·011	— 0·081
Ferrocyankalium	beob.	0·516	0·099	0·089	0·011		— 0·068
	ber.	0·515	0·098	0·090	0·011		— 0·067
$NaHSO_3$	beob.	0·584	0·167	0·158	0·080	0·068	
	ber.	0·585	0·167	0·156	0·081	0·067	

Tabelle V.

$Br_2 . KOH$	$KClO_3 + H_2SO_4$	HNO_3	Fe_2Cl_6	$Cl_2 . KOH$	$KNO_2 + H_2SO_4$	$K_2Cr_2O_7$	Ferricyank.	$J_2 . KJ$	KFe_2 Oxalat
— 0.448	— 0.498	— 0.507	— 0.526	— 0.579	— 0.626	— 0.700	— 0.781	— 0.874	— 0.918
— 0.352	— 0.399	— 0.409	— 0.427	— 0.480	— 0.528	— 0.603	— 0.684	— 0.777	— 0.819
— 0.313	— 0.361	— 0.371	— 0.389	— 0.442	— 0.490	— 0.564	— 0.646	— 0.739	— 0.781
— 0.175	— 0.223	— 0.231	— 0.251	— 0.302	— 0.351	— 0.426	— 0.507	— 0.600	— 0.642
— 0.110	— 0.157	— 0.167	— 0.185	— 0.238	— 0.285	— 0.361	— 0.454	— 0.535	— 0.577
— 0.101	— 0.148	— 0.158	— 0.177	— 0.229	— 0.277	— 0.352	— 0.433	— 0.526	— 0.568
— 0.082	— 0.130	— 0.139	— 0.159	— 0.211	— 0.258	— 0.333	— 0.414	— 0.508	— 0.549
0.000	— 0.048	— 0.057	— 0.076	— 0.129	— 0.176	— 0.251	— 0.332	— 0.426	— 0.467
0.048	0.000	— 0.010	— 0.028	— 0.081	— 0.127	— 0.204	— 0.284	— 0.378	— 0.420
0.057	0.010	0.000	— 0.019	— 0.071	— 0.119	— 0.194	— 0.275	— 0.368	— 0.410
0.076	0.028	0.019	0.000	— 0.052	— 0.099	— 0.175	— 0.256	— 0.344	— 0.391
0.129	0.081	0.071	0.052	0.000	— 0.049	— 0.122	— 0.203	— 0.297	— 0.339
0.176	0.127	0.119	0.099	0.049	0.000	— 0.075	— 0.156	— 0.249	— 0.291
0.251	0.204	0.194	0.175	0.122	0.075	0.000	— 0.081	— 0.175	— 0.215
0.332	0.284	0.275	0.256	0.203	0.156	0.081	0.000	— 0.094	— 0.135
0.426	0.378	0.368	0.349	0.297	0.249	0.175	0.094	0.000	— 0.042
0.467	0.420	0.410	0.391	0.339	0.291	0.215	0.135	0.042	0.000

Tabelle VII.

		Permanganat	$Cl_2 . KCl$	$Br_2 KBr$	$H_2Cr_2O_7$	$K_2Cr_2O_7$	Ferricyank.	$J_2 . KJ$
K. Permanganat + H_2SO_4	beob.		— 0·095	— 0·336	— 0·365	— 0·698	— 0·782	— 0·875
	ber.		— 0·097	— 0·339	— 0·366	— 0·700	— 0·781	— 0·874
$Cl_2 . KCl$	beob.	0·095		— 0·241	— 0·272	— 0·603	— 0·685	— 0·778
	ber.	0·097		— 0·242	— 0·271	— 0·603	— 0·684	— 0·777
$Br_2 . KBr$	beob.	0·336	0·241		— 0·029	— 0·359	— 0·443	— 0·536
	ber.	0·339	0·242		— 0·028	— 0·361	— 0·441	— 0·535
$H_2Cr_2O_7$	beob.	0·365	0·272	0·029		— 0·334	— 0·414	— 0·508
	ber.	0·366	0·271	0·028		— 0·333	— 0·414	— 0·508
$K_2Cr_2O_7$	beob.	0·698	0·603	0·359	0·334		— 0·081	— 0·174
	ber.	0·700	0·603	0·361	0·333		— 0·081	— 0·175
Ferricyankalium	beob.	0·782	0·685	0·443	0·414	0·081		— 0·095
	ber.	0·781	0·684	0·441	0·414	0·081		— 0·094
$J_2 . KJ$	beob.	0·875	0·778	0·536	0·508	0·174	0·095	
	ber.	0·874	0·777	0·535	0·508	0·175	0·094	

Tabelle VIII.

Jod $^1/_{100}$ + KJ	0·225	0·227					
Jod $^2/_5$ + KJ	0·225	0·225	0·222	0·220	0·225	0·231	0·225
Br $^2/_5$ + KBr	0·757	0·760					
Br $^1/_{25}$ + KBr	0·767	0·755					
Ferricyankalium $^1/_5$	0·315						
Ferricyankalium $^1/_{100}$	0·310						

Tabelle IX.

$NaHSO_3$	$^1/_5$	0·748	0·751
$NaHSO_3$	$^1/_{25}$	0·758	0·746
Ferrocyank.	$^1/_5$	0·823	
Ferrocyank.	$^1/_{25}$	0·827	
$NaH.SO_3$	$^1/_5$	0·756	0·755
$NaH.SO_3$	$^1/_{500}$	0·760	0·750

Tabelle X.

Ferrocyankalium	$^1/_5$	0·470	
Ferrocyankalium	$^1/_5$	0·470	
Ferrocyankalium	$^1/_{500}$	0·450	
$NaHSO_3$	$^1/_5$	0·400	
$NaHSO_3$	$^1/_{500}$	0·402	
$NaHSO_3$	$^1/_{500}$	0·402	
Hydrochinon KOH	$^1/_5$	0·820	0·840
Hydrochinon KOH	$^1/_{50}$	0·827	0·835

Tabelle XI.

CrO_3 $^1/_5$, Hydrochinon KOH $^1/_5$	1·160
CrO_3 $^1/_5$, Hydrochinon KOH $^1/_{50}$	1·162
Ferrocyk. $^1/_5$, Fe_2Cl_6A	0·64
Ferrocyk. $^1/_5$, Fe_2Cl_6B	0·640
Ferrocyk. $^1/_5$, Fe_2Cl_6C	0·642

Tabelle XII.

$K_2Cr_2O_7$	$^1/_5$	0	10	20	30	40 Min.
Na_2SO_3	$^1/_5$	0·477	0·485	0·480	0·480	0·480
Na_2SO_3	$^1/_5$	0·478	0·475	0·478		
NaH_3SO	$^1/_5$	0·405	0·395	0·405	0·400	0·400

Tabelle XIII.

Ferrocyank.	$^1/_5$	0	5	10 Min.
Br_2KBr	$^1/_5$	0·826	0·828	0·826
CrO_3	$^1/_5$	0·803	0·800	0·795
CrO_3	$^1/_5$	0·811	0·800	0·800

Tabelle XIV.

Ferrocyank. $^1/_5$	0	5	10	15	20	25	30	35	40 Min.
$KJO.HCl$ $^1/_5$	0·889	0·894	0·894	0·897	0·892	0·892	0·894	0·894	0·887

Der Einfluss der Verunreinigungen auf die elektromotorische Kraft ist in vielen Fällen ein sehr grosser. Die kleinsten Spuren von Basen oder Säuren auf der Oberfläche des Glases üben einen grossen Einfluss aus, und um Genauigkeit zu erreichen, muss alles äusserst rein sein. Doch haben verschiedene bestimmte Verunreinigungen verschiedene Wirkungen je nach der Natur der Lösung. Wenn das Produkt der Oxydation eines Reduktionsmittels ein starkes Oxydationsmittel ist, so wird die elektromotorische Kraft des Systems durch dessen Bildung geschwächt; dagegen nicht, wenn dies nicht der Fall ist. Zum Beispiel: saures Natriumsulfat kann nicht als ein kräftiges Oxydationsmittel angesehen werden, und thatsächlich ist es unwesentlich, ob eine Lösung von Natriumbisulfit dieses Salz enthält oder nicht. Wenn man aber Ferrocyankalium gegen Ferrisalze misst, so ist es von äusserster Wichtigkeit, dass beide Lösungen von Zersetzungsprodukten frei sind. In gewissen Fällen habe ich mich überzeugt, dass die Gegenwart fremder neutraler Salze keine Wirkung hatte. So ist die elektromotorische Kraft von $NaHSO_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ von der Anwesenheit des Chlornatriums unabhängig. Wenn zwei Oxydations- resp. Reduktionsmittel in einer Lösung vorhanden sind, kommt nur die grössere elektromotorische Kraft zum Vorschein.

Man hatte zu erwarten, dass nach Zusatz einer minimalen Menge Säure zu einer Lösung des Salzes eines Oxydationsmittels der Wert für die freie Säure sich ergeben muss. Theoretisch ist dies richtig, doch kaum praktisch, weil in diesem Falle man nur minimale Mengen der freien Säure hat und die Schwierigkeiten bei den Messungen von sehr verdünnten Lösungen in Betracht kommen. Dagegen, wenn die freie Säure unstabil ist, erfolgt deren Zersetzung desto schneller, je mehr Säure zugesetzt wird, wegen der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen.

Ausser den Versuchen mit Platinelektroden habe ich einige mit Kohlenelektroden angestellt. Ich brauchte Stäbe aus einer harten Kohle. Dieselben sind für eine Reihe Versuche nicht geeignet wegen der Schwierigkeit, sie rein und gleich zu halten. Ich habe mich überzeugt, dass man dieselben Werte mit Kohle wie mit Platin bekommt, so dass es wahrscheinlich wird, dass die elektromotorische Kraft von der Natur der Elektroden unabhängig ist, so lange diese gleich und unangreifbar sind. Ich wollte dieses an Goldelektroden weiter prüfen, es stand mir aber nur dicker Golddraht zur Verfügung, und mit diesem konnte ich nichts machen, eben wie ich früher mit Platin gefunden hatte. Ich habe auch Messungen gemacht, um zu sehen, was für eine Wirkung

die Ersetzung einer Platinelektrode durch Kohle hervorbringt. Die Veränderung, wenn irgend welche besteht, ist äusserst klein, nicht mehr als 0·01 Volt, doch war die Kohlenelektrode zu unsicher, als dass ich sagen könnte, es sei kein Unterschied vorhanden.

Koosen[1]) ersetzte eine Platinelektrode durch Kohle in einer $Pt.Br.H_2SO_4.Zn$-Kette und giebt an, dass die elektromotorische Kraft dadurch nicht geändert wurde.

Um das Verhalten einer praktischen Batterie zu studieren, habe ich eine Kette gebaut aus Na_2SO_3 und Chromsäure, welche voneinander mittelst Thonplatten und einer Schicht Chlornatrium-Lösung getrennt wurden. Als Elektroden nahm ich Zn und Kohle, wobei ich eine elektromotorische Kraft von über zwei Volt bekam. Wenn die Kette fünf bis zehn Minuten kurzgeschlossen wurde, so fand eine Abnahme der elektromotorischen Kraft von ungefähr drei Prozent statt, die aber nach einigen Minuten Offenstehen oder Umrührung der Flüssigkeiten verschwand. Ich habe die Kette im ganzen 40 Minuten mit 100 Ohm Widerstand geschlossen und 25 Minuten kurzgeschlossen, und am Ende war die elektromotorische Kraft genau wie am Anfang des Versuches. Dabei war aber etwas Zink aufgelöst, was immer der Fall sein kann, wenn eine Säure an der Kohlenelektrode vorhanden ist. Eine Kette aus $Zn.Na_2SO_3.KClO_3.C$ zeigte ebenfalls eine grosse Konstanz nach kräftiger Umrührung. Die Abnahme der elektromotorischen Kraft beim Kurzschluss ist grösser als bei der Chromsäure-Kette, obgleich nicht dauernd. In der $KClO_3$-Kette war keine Auflösung des Zinks sichtbar.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind:

1. Die elektromotorische Kraft der Oxydationsketten ist eine additive Eigenschaft.
2. Die elektromotorische Kraft ist innerhalb weiter Grenzen von der Konzentration unabhängig.
3. Die elektromotorische Kraft ist von der Natur der Elektroden unabhängig, so lange diese nicht angegriffen werden.
4. Die elektromotorische Kraft ist von der Natur des elektrolytischen Schliessungsbogens unabhängig.

---

[1]) Wied. Ann. **23**, 350. 1884. — Siehe auch Kugel, Elektrotechnische Zeitschrift, 116. 1890.

5. Eine freie Säure ist ein stärkeres Oxydationsmittel als das entsprechende Salz; das Gegenteil gilt für ein Reduktionsmittel.
6. Wo 5. nicht in Betracht kommt, ist die elektromotorische Kraft von der Natur des indifferenten Ions unabhängig.
7. Die Nichtpolarisierbarkeit der Elektroden ist nicht streng erfüllt; die Abweichungen sind meistens sekundären Einflüssen zuzuschreiben.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt, und am Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ostwald, für die mir in freundlicher Weise gewährte Anregung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen.

Von

F. Stohmann.

Seit ich vor zwei Jahren[1]) in dieser Zeitschrift eine Zusammenstellung der bis dahin ermittelten Verbrennungswärmen gegeben habe, ist eine Fülle von neuem Material hinzugekommen. Um auch dieses allgemeiner nutzbar zu machen, ist dasselbe von mir gesammelt und in den folgenden Tabellen vereint. In den Tabellen sind auch einige ältere Bestimmungen aufgenommen, welche bei der ersten Sammlung meiner Aufmerksamkeit entgangen waren.

Bei der Zusammenstellung der Zahlen ist auf gleiche Weise wie früher verfahren. Es sind überall die Originalbeobachtungen benutzt. Leider sind die aus denselben berechneten Werte hier und da mit Schreib- und Rechenfehlern behaftet. Soweit solche mit Sicherheit erkenntlich, sind sie richtig gestellt worden. Ebenso sind manche Beobachtungen nur für den Wert bei konstantem Volumen gegeben. Diese sind, um sie mit den übrigen vergleichbar zu machen, auf konstanten Druck umgerechnet worden. Endlich sind, wie dies früher ebenfalls geschehen ist, sämtliche Bildungswärmen auf der einheitlichen Grundlage von $C = 94$, $H_2 = 69$ berechnet worden.

Die Methode der Bestimmung der Verbrennungswärmen hat gegenwärtig einen so hohen Grad von Vollkommenheit erreicht, dass sie jeder anderen chemisch-physikalischen Methode an Schärfe gleichkommt, sehr viele sogar übertrifft. Die Fehlergrenzen sind bei exakten Arbeiten nicht grösser, als dass Einzelbeobachtungen um 1, höchstens 2 pro Mille vom Mittel abweichen. Es wäre demnach zu erwarten, dass Messungen, welche mit gleichem Material von verschiedenen Forschern ausgeführt sind, unter sich einen gleichen Grad von Übereinstimmung zeigen würden. Dieses ist jedoch nicht immer der Fall, sondern es kommt, wie aus den Tabellen hervorgeht, wenn auch nur vereinzelt, vor, dass die Beobachtungen verschiedener Forscher bis um 1 % von einander abweichen. Sind diese Differenzen auch an sich gering, so sind sie doch

---

[1]) Bd. 6, 334.

viel zu gross, sobald solche Zahlen zur Ermittelung des bei chemischen Reaktionen stattfindenden Energiewechsels verwertet werden sollen.

Da diese Abweichungen nur zum geringsten Teile in der Methode begründet sein können, so ist die Ursache derselben darin zu suchen, dass die von verschiedenen Forschern untersuchten gleichnamigen Präparate nicht gleichartig gewesen sind, oder, was dasselbe ist, dass nicht immer mit völlig chemisch reinen Stoffen gearbeitet worden ist. So schwer eine absolute Reinheit häufig zu erreichen ist, so wäre es doch in hohem Masse erwünscht, wenn hierauf von Einzelnen künftig noch grössere Sorgfalt verwendet werden möchte, als dieses gegenwärtig schon geschieht. Als sehr zweckmässiges Mittel sich von der Reinheit der angewandten Stoffe zu überzeugen, hat sich ein Verfahren erwiesen, welches wir seit längerer Zeit anwenden. Dieses besteht darin, das Präparat nach Ermittlung seiner Verbrennungswärme umzukrystallisieren, wobei zweckmässig ein anderes Lösungsmittel anzuwenden ist, oder der fraktionierten Destillation zu unterziehen und dann die Verbrennungswärme von neuem festzustellen, oder Präparate von verschiedenen Darstellungen zu verbrennen. Geben unter verschiedenen Bedingungen erhaltene Präparate gleiche Verbrennungswärmen, so sind sie als rein zu betrachten, und nur die mit solchen Stoffen ermittelten Werte können als zuverlässig gelten.

Leipzig, am 26. August 1892.

Substanz	Zusammensetzung	Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Vol. konst. Cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme bei konst. Druck Cal.	Beobachter und Litteraturnachweis
Körper von fraglicher Konstitution.							
Humussäure	$C_{54}H_{40}O_2$	1014	5880·0	5962·3	5963·2	699·8	B. u. A. C. r. **112,** 1237.
Humussäure	$C_{28}H_{16}O_7$	344			1983·5	260·5	B. u. A. C. r. **112,** 1237.
Kohlenwasserstoffe der Fettsäurereihe.							
Äthan	C_2H_6	30			389·75	5·25	B. A. Ch. (5) **23,** 229.
Hexan, normal	C_6H_{14}	86	11501·2	989·15	991·2	55·8	St. u. K. J. pr. **43,** 7.
Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.							
Cymol	$C_{10}H_{14}$	134	10526·0	1410·5	1412·5	10·5	St. u. K.
Terecamphen	$C_{10}H_{16}$	136	10768·0	1464·4	1466·7	25·2	St. u. K.
Borneocamphen	$C_{10}H_{16}$	136	10793·8	1468·0	1470·3	21·6	St. u. K.
Citren	$C_{10}H_{16}$	136	10817·3	1471·1	1473·3	18·7	B. u. M. A. Ch. (6) **23,** 541.
Terebenten	$C_{10}H_{16}$	136	10869·9	1478·3	1480·6	11·3	St. u. K.
Terebenten	$C_{10}H_{16}$	136	10945·7	1488·6	1490·8	1·2	B. u. M. A. Ch. (6) **23,** 541.
Menthen	$C_{10}H_{18}$	138	11018·4	1520·5	1523·1	37·9	St. u. K.
Tolan	$C_{14}H_{10}$	178	9756·7	1736·7	1738·2	— 77·2	St. u. K.
Stilben	$C_{14}H_{12}$	180	9800·2	1764·0	1765·7	— 35·7	St. u. K.
Einsäurige Alkohole.							
Äthylalkohol, flüssig	C_2H_6O	46	7068·0	325·1	325·7	69·3	B. u. M. C. r. **114,** 1146.
Äthylalkohol, Dampf	C_2H_6O	46			336·8	58·2	B. u. M. C. r. **114,** 1146.
Mehrsäurige Alkohole.							
Glykol	$C_2H_6O_2$	62	4543·6	281·4	281·7	113·3	St. u. La. J. pr. **45,** 327.
Erythrit	$C_4H_{10}O_4$	122	4132·3	504·1	504·4	216·6	St. u. La. J. pr. **45,** 327.

Pentaerythrit	$C_5H_{12}O_4$	136	4859·0	660·8	661·4	222·6	St. u. La. J. pr. **45,** 328.
Arabit	$C_5H_{12}O_5$	152	4024·6	611·7	612·0	272·0	St. u. La. J. pr. **45,** 320.
Dulcit	$C_6H_{14}O_6$	182	3975·9	723·6	723·9	323·1	St. u. La. J. pr. **45,** 331.
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	3959	—	720·5	326·5	Gibson. Storrs School III Rep.
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	3997·8	727·6	727·9	319·1	St. u. La. J. pr. **45,** 330.
Perseït	$C_7H_{16}O_7$	212	3942·5	835·8	836·1	373·9	St. u. La. J. pr. **45,** 332.
Perseït	$C_7H_{16}O_7$	212	3966·5	840·9	841·2	368·8	Fogh. C. r. **114,** 921.

Kohlehydrate.

a. Pentosen.

Arabinose	$C_5H_{10}O_5$	150	3722·0	558·3	558·3	256·7	St. u. La. J. pr. **45,** 305.
Xylose	$C_5H_{10}O_5$	150	3746·0	561·9	561·9	253·1	St. u. La. J. pr. **45,** 306.
Fukose	$C_6H_{12}O_5$	164	4340·9	711·9	712·2	265·8	St. u. La. J. pr. **45,** 309.
Rhamnose, wasserfrei	$C_6H_{12}O_5$	164	4379·3	718·2	718·5	259·5	St. u. La. J. pr. **45,** 307.
Rhamnose, krystall.	$C_6H_{12}O_5 . H_2O$	182	3909·2	711·5	711·8	335·2	St. u. La. J. pr. **45,** 308.

b. Hexosen.

Sorbinose	$C_6H_{12}O_6$	180	3714·5	668·6	668·6	309·4	St. u. La. J. pr. **45,** 312.
Galaktose	$C_6H_{12}O_6$	180	3721·5	669·9	669·9	308·1	St. u. La. J. pr. **45,** 310.
Dextrose	$C_6H_{12}O_6$	180	3742·6	673·7	673·7	304·3	St. u. La. J. pr. **45,** 309.
Dextrose	$C_6H_{12}O_6$	180	3754·0	—	675·7	302·3	Gibson. Storrs School III Rep.
Fruktose	$C_6H_{12}O_6$	180	3755·0	675·9	675·9	302·1	St. u. La. J. pr. **45,** 311.

c. Heptosen.

Glukoheptose	$C_7H_{14}O_7$	210	3732·8	783·9	783·9	357·1	Fogh. C. r. **114,** 921.

d. Disaccharide.

Trehalose, wasserfrei	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3947·0	1349·9	1349·9	537·1	St. u. La. J. pr. **45,** 317.
Maltose, wasserfrei	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3949·3	1350·7	1350·7	536·3	St. u. La. J. pr. **45,** 316.
Milchzucker, wasserfrei	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3951·5	1351·4	1351·4	535·6	St. u. La. J. pr. **45,** 314.
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3955·2	1352·7	1352·7	534·3	St. u. La. J. pr. **45,** 313.
Milchzucker, wasserfrei	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3920·0	—	1340·6	546·4	Gibson. Storrs School III Rep.
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3921·0	—	1341·0	546·0	Gibson. Storrs School III Rep.
Maltose, krystall.	$C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$	360	3721·8	1339·8	1339·8	616·2	St. u. La. J. pr. **45,** 316.

Substanz	Zusammensetzung	Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Vol. konst. Cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme bei konst. Druck Cal.	Beobachter und Litteraturnachweis
			Kohlehydrate. d. Disaccharide (Fortsetzung).				
Milchzucker, krystall.	$C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$	360	3724·0	—	1340·6	615·4	Gibson. Storrs School III Rep.
Milchzucker, krystall.	$C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$	360	3736·8	1345·2	1345·2	610·8	St. u. La. J. pr. **45**, 314.
Trehalose, krystall.	$C_{12}H_{22}O_{11}.2H_2O$	378	3550·3	1345·3	1345·3	679·7	St. u. La. J. pr. **45**, 318.
			e. Trisaccharide.				
Melitriose, wasserfrei	$C_{18}H_{32}O_{16}$	504	4020·8	2026·5	2026·5	769·5	St. u. La. J. pr. **45**, 318.
Melitriose, krystall.	$C_{18}H_{32}O_{16}.5H_2O$	594	3399·1	2019·1	2019·1	1121·9	St. u. La. J. pr. **45**, 320.
Melecitose	$C_{18}H_{34}O_{17}$	522	3913·7	2043·0	2043·0	822·0	St. u. La. J. pr. **45**, 321.
			f. Polysaccharide.				
Dextran	$C_6H_{10}O_5$	162	4112·3	666·2	666·2	242·8	St. u. La. J. pr. **45**, 325.
Stärkemehl	$C_6H_{10}O_5$	162	4164·0	—	675·6	233·4	Gibson. Storrs School III Rep.
Stärkemehl	$C_6H_{10}O_5$	162	4182·5	677·5	677·5	231·5	St. u. La. J. pr. **45**, 333.
Cellulose	$C_6H_{10}O_5$	162	4185·4	678·0	678·0	231·0	St. u. La. J. pr. **45**, 322.
Inulin	$C_{36}H_{62}O_{31}$	990	4133·5	4092·1	4092·1	1230·9	St. u. La. J. pr. **45**, 326.
			Phenole.				
Phenol	C_6H_6O	94	7786·7	731·9	732·5	38·5	St. u. La. J. pr. **45**, 332.
Hydrochinon	$C_6H_6O_2$	110	6209·2	683·0	683·3	87·7	St. u. La. J. pr. **45**, 335.
Resorcin	$C_6H_6O_2$	110	6210·3	683·1	683·4	87·6	St. u. La. J. pr. **45**, 334.
Brenzkatechin	$C_6H_6O_2$	110	6226·3	684·9	685·2	85·8	St. u. La. J. pr. **45**, 333.
Pyrogallol	$C_6H_6O_3$	126	5071·8	639·0	639·0	132·0	St. u. La. J. pr. **45**, 336.
Quercit	$C_6H_{12}O_5$	164	4293·6	704·1	704·4	273·5	St. u. La. J. pr. **45**, 336.
Quercit	$C_6H_{12}O_5$	164	4330·0	710·1	710·4	267·6	B. u. R. A. Ch. (6) **13**, 341.
Inosit, wasserfrei	$C_6H_{12}O_6$	180	3679·6	662·3	662·3	315·7	St. u. La. J. pr. **45**, 337.

			Kampfergruppe.				
Laurineenkampfer	$C_{10}H_{16}O$	152	9291·6	1412·3	1414·3	77·7	St. u. K.
Kampfer (racémique)	$C_{10}H_{16}O$	152	9298·7	1413·4	1415·4	76·6	L. C. r. **107,** 1006.
Borneol	$C_{10}H_{18}O$	154	9504·4	1463·7	1466·0	95·0	St. u. K.
			Äther.				
			Phenoläther.				
Phenylmethyläther, flüssig	C_7H_8O	108	8375·5	904·6	905·5	28·5	St. u. La. Ber. k. s. G. 1892, S. 325.
Isosafrol, flüssig	$C_{10}H_{10}O_2$	162	7614·8	1233·6	1234·5	50·5	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 323.
Safrol, flüssig	$C_{10}H_{10}O_2$	162	7677·6	1243·8	1244·7	40.3	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 316.
Anethol, fest	$C_{10}H_{12}O$	148	8937·1	1322·7	1324·2	29·8	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 318.
Methylchavikol, flüssig	$C_{10}H_{12}O$	148	9010·5	1333·6	1335·1	18·9	St. u. La „ „ „ „ „ „ 310.
Isoeugenol, flüssig	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7786·0	1276·9	1278.1	75·9	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 319.
Eugenol, flüssig	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7839·7	1285·7	1286·9	67.1	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 311.
Betelphenol, Chavibetol, flüss.	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7839·4	1285·7	1286·9	67·1	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 314.
Methylisoeugenol, flüssig	$C_{11}H_{14}O_2$	178	8126·3	1446·5	1448·0	69·0	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 321.
Methyleugenol, flüssig	$C_{11}H_{14}O_2$	178	8188·9	1457·6	1459·1	57·9	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 315.
Isapiol, fest	$C_{12}H_{14}O_4$	222	6703·3	1488·1	1489·0	122·0	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 324.
Apiol, fest	$C_{12}H_{14}O_4$	222	6751·0	1498·7	1499·6	111·4	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 317.
Äthylisoeugenol, fest	$C_{12}H_{16}O_2$	192	8338·9	1601·1	1602·9	77·1	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 322.
Asaron, fest	$C_{12}H_{16}O_3$	208	7572·9	1575·2	1576·7	103·3	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 324.
			Aldehyde.				
Piperonal	$C_8H_6O_3$	150	5804·1	870·6	870·6	88·4	St. u. La.
Vanillin	$C_8H_8O_3$	152	6015·7	914·4	914·7	113·3	St. u. La.
Zimmtaldehyd	C_9H_8O	132	8424·4	1112·0	1112·9	9·1	St. u. La.

Substanz	Zusammensetzung	Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Vol. konst. Cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme bei konst. Druck Cal.	Beobachter und Litteraturnachweis
Einbasische Säuren der Fettsäurereihe.							
Ameisensäure	CH_2O_2	46	1365·8	62·8	62·5	100·5	B. u. M. C. r. **114**, 1147.
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	3491·1	209·4	209·4	116·6	B. u. M. C. r. **114**, 1148.
Glykolsäure	$C_2H_4O_3$	76	2172·3	165·1	164·8	161·2	L. A. Ch. (6) **23**, 211.
Glykolsäure	$C_2H_4O_3$	76	2203·7	167·5	167·2	158·8	L. A. Ch. (6) **23**, 211.
Tetrolsäure	$C_4H_4O_2$	84	5389·2	452·7	452·7	61·3	St. u. K.
Krotonsäure	$C_4H_6O_2$	86	5554·2	477·7	478·0	105·0	St. u. K.
Krotonsäure	$C_4H_6O_2$	86	5566·3	478·7	479·0	104·0	St. u. La.
Oxyisobuttersäure	$C_4H_8O_3$	104	4536·0	471·7	472·0	180·0	L. A. Ch. (6), **23**, 212.
Tiglinsäure	$C_5H_8O_2$	100	6260·2	626·0	626·6	119·4	St. u. K.
Angelikasäure	$C_5H_8O_2$	100	6344·5	634·5	635·1	110·9	St. u. K.
Sorbinsäure	$C_6H_8O_2$	112	6631·9	742·8	743·4	96·6	St. u. La.
Undekolsäure	$C_{11}H_{18}O_2$	182	8440·0	1536·1	1538·1	116·9	St. u. K.
Undecylensäure	$C_{11}H_{20}O_2$	184	8568·3	1576·6	1578·9	145·1	St. u. K.
Undecylensäure	$C_{11}H_{20}O_2$	184	8579·8	1578·7	1581·0	143·0	St. u. K.
Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	186	8673·8	1613·3	1615·9	177·1	St. u. K.
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256	9352·9	2394·3	2398·4	209·6	St. u. K.
Stearolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	280	9373·9	2624·7	2628·9	167·1	St. u. La.
Elaïdinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282	9432·3	2659·9	2664·3	200·7	St. u. La.
Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282	9494·9	2677·6	2682·0	183·0	St. u. La.
Behenolsäure	$C_{22}H_{40}O_2$	336	9671·8	3249·7	3254·9	193·1	St. u. La.

Mehrbasische Säuren der Fettsäurereihe.

Malonsäure	$C_3H_4O_4$	104	1998·2	207·8	207·2	212·8	L. A. Ch. (6) **23**, 195.
Acetylendikarbonsäure	$C_4H_2O_4$	114	2693·9	307·1	306·2	138·8	St. u. K.
Fumarsäure	$C_4H_4O_4$	116	2748·9	318·9	318·3	195·7	L. A. Ch. (6) **23**, 186.
Fumarsäure	$C_4H_4O_4$	116	2755·0	319·6	319·0	195·0	L. A. Ch. (6) **23**, 186.
Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$	116	2814·6	326·5	325·9	188·1	L. A. Ch. (6) **23**, 188.
Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$	116	2829·7	328·2	327·6	186·4	L. A. Ch. (6) **23**, 187.
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	118	3006·2	354·7	354·4	228·6	L. A. Ch. (6) **23**, 196.
Methylmalonsäure	$C_4H_6O_4$	118	3074·4	362·8	362·5	220·5	St. u. K.
Itakonsäure	$C_5H_6O_4$	130	3662·9	476·2	475·9	201·1	St. u. K.
Itakonsäure	$C_5H_6O_4$	130	3675·5	477·8	477·5	199·5	L. A. Ch. (6) **23**, 191.
Mesakonsäure	$C_5H_6O_4$	130	3673·3	477·5	477·2	199·8	St. u. K.
Mesakonsäure	$C_5H_6O_4$	130	3685·7	479·1	478·8	198.2	L. A. Ch. (6) **23**, 190.
Citrakonsäure	$C_5H_6O_4$	130	3692·2	480·0	479·7	197·3	St. u. K.
Citrakonsäure	$C_5H_6O_4$	130	3715·3	483·0	482·7	194·3	L. A. Ch. (6) **23**, 192.
Citrakonsäure	$C_5H_6O_4$	130	3723·5	484·1	483·8	193·2	L. A. Ch. (6) **23**, 193.
$\alpha\alpha$-Trimethylendikarbons.	$C_5H_6O_4$	130	3719·1	483·5	483·2	193·8	St. u. K. J. pr. **45**, 482.
$\alpha\beta$-Trimethylendikarbons.	$C_5H_6O_4$	130	3726·7	484·4	484·1	192·9	St. u. K. J. pr. **45**, 483.
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	132	3901·2	515·0	515·0	231·0	St. u. K. J. pr. **45**, 484.
Methylbernsteinsäure	$C_5H_8O_4$	132	3926·5	518·3	518·3	227·7	L. A. Ch. (6) **23**, 197.
Methylbernsteinsäure	$C_5H_8O_4$	132	3942·8	520·4	520·4	225·6	L. A. Ch. (6) **23**, 197.
Trioxyglutarsäure	$C_5H_8O_7$	180	2163·7	389·5	388·7	357·3	Fogh. C. r. **114**, 923.
Akonitsäure	$C_6H_6O_6$	174	2737·5	476·3	475·4	295·6	St. u. K.
Akonitsäure	$C_6H_6O_6$	174	2738·9	476·6	475·7	295·3	L. A. Ch. (6) **23**, 207.
Akonitsäure	$C_6H_9O_6$	174	2766·2	481·3	480·4	290·6	L. A. Ch. (6) **23**, 206.
$\alpha\beta$-Hydromukonsäure	$C_6H_8O_4$	144	4369·0	629·1	629.1	210·9	St. u. K.
$\beta\gamma$-Hydromukonsäure	$C_6H_8O_4$	144	4371·1	629·4	629·4	210·6	St. u. K.
Allylmalonsäure	$C_6H_8O_4$	144	4431·4	638·1	638·1	201·9	St. u. K.
$\alpha\alpha$-Tetramethylendikarbons.	$C_6H_8O_4$	144	4461·1	642·4	642·4	197·6	St. u. K. J. pr. **45**, 486.
$\alpha\beta$-Tetramethylendikarbons.	$C_6H_8O_4$	144	4461·5	642·5	642·5	197·5	St. u. K. J. pr. **45**, 486.
Trikarballylsäure	$C_6H_8O_6$	176	2919·3	513·8	513·2	326·8	L. A. Ch. (6) **23**, 208.
Trikarballylsäure	$C_6H_8O_6$	176	2936·7	516·9	516·3	323·7	St. u. K.
Trikarballylsäure	$C_6H_8O_6$	176	2938·2	517·1	516·6	323·4	L. A. Ch. (6) **23**, 207.

Substanz	Zusammensetzung	Mol. Gew.	Verbrennungswärme			Bildungswärme bei konst. Druck	Beobachter und Litteraturnachweis
			pro Gramm	pro Gramm-Mol. Vol. konst.	pro Gramm-Mol. Druck konst.		
			cal.	Cal.	Cal.	Cal.	
Mehrbasische Säuren der Fettsäurereihe (Fortsetzung).							
Citronensäure, wasserfrei	$C_6 H_8 O_7$	192	2477·9	475·8	474·9	365·1	L. A. Ch. (6) **23**, 204.
Citronensäure, krystall.	$C_6 H_8 O_7 . H_2 O$	210	2250·4	472·6	471·7	437·3	L. A. Ch. (6) **23**, 204.
Mal. Symm. Dimethylbernsteinsäure	$C_6 H_{10} O_4$	146	4618·0	674·2	674·5	234·5	St. u. La.
Schleimsäure	$C_6 H_{10} O_8$	210	2308·3	484·7	483·9	425·1	St. u. K.
Alloschleimsäure	$C_6 H_{10} H_8$	210	2358·8	495·3	495·5	414·5	Fogh. C. r. **114**, 923.
$\alpha\alpha\beta\beta$-Trimethylentetrakarbonsäure	$C_7 H_6 O_8$	218	2222·5	484·5	483·0	382·0	St. u. K. J. pr. **45**, 483.
Pentamethylendikarbons.	$C_7 H_{10} O_4$	158	4909·4	775·7	776·0	227·0	St. u. K. J. pr. **45**, 487.
Pimelinsäure	$C_7 H_{12} O_4$	160	5176·5	828·3	828·9	243·1	St. u. K. J. pr. **45**, 487.
Korksäure	$C_8 H_{14} O_4$	174	5648·3	982·8	983·7	251·3	St. u. K. J. pr. **45**, 488.
Korksäure	$C_8 H_{14} O_4$	174	5681·8	988·6	989·5	245·5	L. A. Ch. (6) **23**, 199.
Sebacinsäure	$C_{10} H_{18} O_4$	202	6395·5	1291·9	1293·4	267·6	L. A. Ch. (6) **23**, 200.
Einbasische Säuren der aromatischen Reihe.							
Atropasäure	$C_9 H_8 O_2$	148	7056·7	1044·4	1045·0	77·0	St. u. K.
Allozimmtsäure	$C_9 H_8 O_2$	148	7074·0	1047·0	1047·6	74·4	St. u. K.
Isophenylkrotonsäure	$C_{10} H_{10} O_2$	162	7377·3	1195·1	1196·0	89.0	St. u. K.
Mehrbasische Säuren der aromatischen Reihe.							
Phtalsäure	$C_8 H_6 O_4$	166	4658·1	773·2	772·9	186·1	St. u. K.
Phtalsäure	$C_8 H_6 O_4$	166	4690·3	778·6	778·3	180·7	L. A. Ch. (6) **23**, 223.
Phtalsäure	$C_8 H_6 O_4$	166	4699·1	780·1	779·8	179·2	L. A. Ch. (6) **23**, 224.
Dihydrophtalsäure	$C_8 H_8 O_4$	168	5018·2	843·1	843·1	184·9	St. u. K. J. pr. **43**, 539.
Δ2·5-Dihydroterephtalsäure	$C_8 H_8 O_4$	168	5032·2	845·4	845·4	182·6	St. u. K. J. pr. **43**, 538.

Δ2-Tetrahydrophtalsäure	$C_8 H_{10} O_4$	170	5184·3	881·3	881·6	215·4	St. u. K. J. pr. **43**, 539.
Benzalmalonsäure	$C_{10} H_8 O_4$	192	5504·2	1056·8	1056·8	159·2	St. u. K.
Benzylmalonsäure	$C_{10} H_{10} O_4$	194	5595·9	1085·6	1085·9	199·1	St. u. K.
Kampfersäure, rechts	$C_{10} H_{16} O_4$	200	6202·9	1240·6	1241·8	250·2	L. A. Ch. (6) **18**, 384.
Kampfersäure, rechts	$C_{10} H_{16} O_4$	200	6215·4	1243.1	1244·3	247·7	St. u. K. J. pr. **45**, 489.
Kampfersäure, rechts	$C_{10} H_{16} O_4$	200	6247·1	1249·4	1250·6	241·4	L. A. Ch. (6) **23**, 218.
Kampfersäure, rechts	$C_{10} H_{16} O_4$	200	6250·1	1250·0	1251·2	240·8	L. A. Ch. (6) **23**, 218.
Kampfersäure, links	$C_{10} H_{16} O_4$	200	6222·7	1244·6	1245·8	246·2	L. A. Ch. (6) **18**, 386.
Kampfersäure, racémique	$C_{10} H_{16} O_4$	200	6261·3	1252·3	1253.5	238·5	L. A. Ch. (6) **18**, 387.
Isokampfersäure	$C_{10} H_{16} O_4$	200	6248·3	1249·7	1250·9	241·1	L. A. Ch. (6) **23**, 221.
Naphtalsäure	$C_{12} H_8 O_4$	216	5764·7	1245·2	1245·2	158·8	L. A. Ch. (6) **23**, 227.
Hexahydromellithsäure	$C_{12} H_{12} O_{12}$	348	2659·8	925·6	923·9	618·1	St. u. K. J. pr. **43**, 542.
			Säureanhydride.				
Maleïnsäureanhydrid	$C_4 H_2 O_3$	98	3421·6	335·3	334·7	110·3	L. A. Ch. (6) **23**, 214.
Bernsteinsäureanhydrid	$C_4 H_4 O_3$	100	3711·6	371·2	370·9	143·1	L. A. Ch. (6) **23**, 215.
Bernsteinsäureanhydrid	$C_4 H_4 O_3$	100	3731·0	373·1	372·8	141·2	L. A. Ch. (6) **23**, 216.
Itakonsäureanhydrid	$C_5 H_4 O_3$	112	4304·8	482·1	481·8	126·2	St. u. K.
Glutarsäureanhydrid	$C_5 H_6 O_3$	114	4633·6	528·2	528·2	148·8	St. u. K.
Phtalsäureanhydrid	$C_8 H_4 O_3$	148	5295·6	783·7	783·1	106·9	L. A. Ch. (6) **23**, 225.
Phtalsäureanhydrid	$C_8 H_4 O_3$	148	5294·0	783·5	782·9	107·1	L. A. Ch. (6) **23**, 225.
Opianoximsäureanhydrid	$C_{10} H_9 NO_4$	207	5566·8	1152·3	1152·2	98·3	St. u. K.
Kampfersäureanhydrid	$C_{10} H_{14} O_3$	182	6873·8	1251·0	1252·2	170·8	St. u. K.
Kampfersäureanhydrid	$C_{10} H_{14} O_3$	182	6874·7	1251·2	1252·4	170·6	St. u. K.
Kampfersäureanhydrid	$C_{10} H_{14} O_3$	182	6921·2	1259·7	1260·9	162·1	L. A. Ch. (6) **23**, 219.
Kampfersäureanhydrid	$C_{10} H_{14} O_3$	182	6934·9	1262·6	1263·4	159·6	L. A. Ch. (6) **23**, 221.
Naphtalsäureanhydrid	$C_{12} H_6 O_3$	198	6351·4	1257·6	1257·6	77·4	L. A. Ch. (6) **23**, 228.

Substanz	Zusammensetzung	Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Vol. konst. Cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme bei konst. Druck Cal.	Beobachter und Litteraturnachweis
Laktone und Laktonsäuren.							
Saccharin	$C_6H_{10}O_5$	162	4055·0	656·9	656·9	252·1	St. u. La. J. pr. **45**, 312.
l. Gulonsäure-Lakton	$C_6H_{10}O_6$	178	3456·8	615·3	615·0	294·0	Fogh. C. r. **114**, 921.
l. Mannonsäure-Lakton	$C_6H_{10}O_6$	178	3465·7	616·9	616·6	292·4	Fogh. C. r. **114**, 921.
d. Mannonsäure-Lakton	$C_6H_{10}O_6$	178	3477·8	619·0	618·7	290·3	Fogh. C. r. **114**, 921.
Glukoheptonsäure-Lakton	$C_7H_{12}O_7$	208	3494·8	726·9	726·6	345·4	Fogh. C. r. **114**, 921.
Glukooktonsäure-Lakton	$C_8H_{14}O_8$	238	3518·7	837·5	837·2	397·8	Fogh. C. r. **114**, 921.
Phenylparakonsäure, kryst.	$C_{11}H_{10}O_4 \cdot {}^1/_4 H_2O$	210·5	5674·8	1194·6	1194·9	201·4	St. u. K.
Phenylparakonsäure	$C_{11}H_{10}O_4$	206	5805·4	1195·9	1196·2	182·8	St. u. K.
Ketone.							
Acetophenon	C_8H_8O	120	8230·4	987·6	988·5	39·5	St. u. K.
Benzalaceton, fest	$C_{10}H_{10}O$	146	8608·7	1256·9	1258·1	26·9	St. u. K.
Benzalaceton, flüssig	$C_{10}H_{10}O$	146			1262·5	22·5	St. u. K.
Benzophenon	$C_{13}H_{10}O$	182	8554·6	1556·9	1558·1	8·9	St. u. K.
Dibenzalaceton	$C_{17}H_{14}O$	234	8920·0	2087·3	2089·0	— 8·0	St. u. K.
Chinone.							
Methylester einbasischer Säuren.							
Methylester zwei- und mehrbasischer Säuren.							
Dimalonsäure-Tetramethyl	$C_{10}H_{14}O_8$	262	3992·3	1046·0	1045·7	377·3	St. u. K.

Trimethylentetrakarbons. Tetramethyl	$C_{11}H_{14}O_8$	274	4272·6	1170·7	1170·4	346·6	St. u. K. J. pr. 45, 484.
Methylendimalonsäure-Tetramethyl	$C_{11}H_{16}O_8$	276	4355·2	1202·2	1202·2	383·8	St. u. K. J. pr. 45, 485.
Kollidindikarbonsäure-Dimethyl	$C_{12}H_{15}NO_4$	237	6161·5	1460·3	1461·0	184·5	St. u. K.
Dihydrokollidinsäure-Dimethyl	$C_{12}H_{17}NO_4$	239	6347·2	1517·0	1517·9	196·6	St. u. K.
Diphenylmaleïnsäure-Dimethyl	$C_{18}H_{16}O_4$	296	7135·0	2112·0	2113·2	130·8	St. u. La.
β-Truxillsäure-Dimethyl	$C_{20}H_{20}O_4$	324	7472·5	2421·1	2422·9	167·1	St. u. K.
Äthylester einbasischer Säuren.							
Polyzimmtsäure-Äthyl	$(C_{11}H_{12}O_2)_n$	176	7645·6	1345·7	1346·9	101·1	St. u. K.
Äthylester mehrbasischer Säuren.							
Fum. Symm. Dimethylbernsteinsäure-Diäthyl	$C_{10}H_{18}O_4$	202	6573·6	1327·9	1329·4	231·6	St. u. La.
Dikarbintetrakarbonsäure-Tetraäthyl	$C_{14}H_{20}O_8$	316	5152·5	1628·2	1628·8	377·2	St. u. K.
Acetylentetrakarbonsäure-Tetraäthyl	$C_{14}H_{22}O_8$	318	5223·4	1661·0	1661·9	413·1	St. u. K.
Ester sonstiger einsäuriger Alkohole.							
Essigsäure-Cetyl	$C_{18}H_{36}O_2$	284	9589·3	2715·6	2720·3	213·7	St. u. K.
Ester mehrsäuriger Alkohole.							
Phenol-Ester.							
Essigsäure-Isoeugenol	$C_{12}H_{14}O_3$	206	7222·3	1487·8	1489·0	122·0	St. u. La. Ber. k. s. G. 1892, S. 320.
Essigsäure-Eugenol	$C_{12}H_{14}O_3$	206	7268·6	1497·3	1498·5	112·5	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 312.
Benzoësäure-Phenyl	$C_{13}H_{10}O_2$	198	7628·5	1510·4	1511·3	55·7	St. u. La.
Benzoësäure-Isoeugenol	$C_{17}H_{16}O_3$	268	7666·4	2054·6	2056·1	93·9	St. u. La. Ber. k. s. G. 1892, S. 320.
Benzoësäure-Eugenol	$C_{17}H_{16}O_3$	268	7700·7	2063·8	2065·3	84·7	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 313.
Benzoësäure-Betelphenol	$C_{17}H_{16}O_3$	268	7701·2	2063·9	2065·4	84·6	St. u. La. „ „ „ „ „ „ 315.

Substanz	Zusammensetzung	Mol. Gew.	Verbrennungswärme			Bildungswärme bei konst. Druck	Beobachter und Litteraturnachweis
			pro Gramm	pro Gramm-Mol.			
				Vol. konst.	Druck konst.		
			cal.	Cal.	Cal.	Cal.	
Amide und Amidosäuren.							
Guanidinnitrat	$CN_3H_5.HNO_3$	122			207·8	93·2	Matignon. C. r. **114,** 1432.
Formylharnstoff	$C_2H_4N_2O_2$	88			207·3	118·7	Matignon. C. r. **112,** 1367.
Glykokoll	$C_2H_5NO_2$	75	3129·1	234·7	234·6	125·9	St. u. La. J. pr. **44,** 381.
Parabansäure	$C_3H_2N_2O_3$	114			212·7	138·3	Matignon. C. r. **113,** 198.
Oxalursäure	$C_3H_4N_2O_4$	132			211·0	209·0	Matignon. C. r. **113,** 198.
Acetylharnstoff	$C_3H_6N_2O_2$	102			360·9	128·1	Matignon. C. r. **112,** 1367.
Alanin	$C_3H_7NO_2$	89	4355·5	387·6	387·7	135·8	St. u. La. J. pr. **44,** 382.
Sarkosin	$C_3H_7NO_2$	89	4505·9	401·0	401·1	122·3	St. u. La. J. pr. **44,** 384.
Äthylharnstoff	$C_3H_8N_2O$	88			472·2	85·8	Matignon. C. r. **113,** 550.
Alloxan	$C_4H_2N_2O_4.H_2O$	160			278·5	235·5	Matignon. C. r. **112,** 1263.
Allantoin	$C_4H_6N_4O_3$	158			413·8	169·2	Matignon. C. r. **112,** 1263.
Diglykolamidsäure	$C_4H_7NO_4$	133	2983·1	396·7	396·3	221·2	St. u. La.
Kreatin, krystall.	$C_4H_9N_3O_2.H_2O$	149	3714·1	553·4	553·3	202·2	St. u. La. J. pr. **44,** 389.
Kreatin, wasserfrei	$C_4H_9N_3O_2$	131	4275·4	560·1	60·0	126·5	St. u. La. J. pr. **44,** 389.
Dimethylparabansäure, Cholestrophan	$C_5H_6N_2O_3$	142			538·6	138·4	Matignon. C. r. **113,** 550.
Pyruvil	$C_5H_8N_4O_3$	172			566·9	179·1	Matignon. C. r. **113,** 550.
Triglykolamidsäure	$C_6H_9NO_6$	191	2935·6	560·7	560·0	314·5	St. u. La.
Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	131	6525·1	854·8	855·8	156·7	St. u. La. J. pr. **44,** 383.
Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	131	6536·5	856·1	857·1	155·4	B. u. A. A. Ch. (6) **22,** 10.
Theobromin	$C_7H_8N_4O_2$	180			845·9	88·1	Matignon. C. r. **113,** 550.
Alloxantin	$C_8H_4N_4O_7.3H_2O$	322			586·3	510·3	Matignon. C. r. **112,** 1263.
Kaffeïn	$C_8H_{10}N_4O_2$	194	5231·4	1014·9	1014·6	82·1	St. u. La. J. pr. **44,** 391.
Kaffeïn	$C_8H_{10}N_4O_2$	194			1016·0	81·0	Matignon. C. r. **113,** 550.

			Ammoniak und Amine.				
Hydroxylaminnitrat	$N_2H_4O_4$	96	535·5	51·4	50·29	87·7	B. u. A. A. Ch. (6) **21,** 388.
Anilin	C_6H_7N	93	8794·0	817·8	818·5	— 13·0	Petit. C. r. **106,** 1089.
Phenylpyrrol	$C_{10}H_9N$	143	8972·5	1283·1	1284·1	— 33·6	St. u. K.
			Azoverbindungen.				
Diazobenzolnitrat	$C_6H_5N_3O_3$	167	4694·0	783·9	782·9	— 47·4	B. u. V. A. Ch. (5) **27,** 196.
Phenylhydrazin	$C_6H_8N_2$	108	7456·0	805·24	806·3	33·7	Petit. C. r. **106,** 1668.
Azobenzol	$C_{12}H_{10}N_2$	182	8544·0	1555·0	1556·4	— 83·4	Petit. C. r. **106,** 1668.
Azooxybenzol	$C_{12}H_{10}N_2O$	198	7725·0	1529·5	1530·6	— 57·6	Petit. C. r. **106,** 1668.
Hydrazobenzol	$C_{12}H_{12}N_2$	184	8685·0	1598·0	1599·6	— 57·6	Petit. C. r. **106,** 1668.
			Nitroverbindungen.				
Nitroguanidin	$CH_4N_4O_2$	104			210·3	21·7	Matignon. C. r. **114,** 1432.
Trinitrobenzol, Sym. 1, 3, 5	$C_6H_3N_3O_6$	213		665·9	663·8	3·7	B. u. M. C. r. **113,** 246.
Trinitrobenzol, Unsym. 1,2,4	$C_6H_3N_3O_6$	213		680·6	678·5	— 11·0	B. u. M. C. r. **113,** 246.
P-Dinitrobenzol	$C_6H_4N_2O_4$	168		696·5	695·4	6·6	B. u. M. C. r. **113,** 246.
M-Dinitrobenzol	$C_6H_4N_2O_4$	168		698·1	697·0	5·0	B. u. M. C. r. **113,** 246.
O-Dinitrobenzol	$C_6H_4N_2O_4$	168		704·6	703·5	— 1·5	B. u. M. C. r. **113,** 246.
			Eiweissstoffe.				
Chitin			4650·3				St. u. La. J. pr. **44,** 379.
Fibroin			4979·6				St. u. La. J. pr. **44,** 378.
Osseïn			5039·9				St. u. La. J. pr. **44,** 377.
Chondrin			5130·6				St. u. La. J. pr. **44,** 376.
Pepton			5298·8				St. u. La. J. pr. **44,** 375.
Hautfibroin			5355·1				St. u. La. J. pr. **44,** 374.
Konglutin			5479·0				St. u. La. J. pr. **44,** 373.
Wollfaser			5510·2				St. u. La. J. pr. **44,** 372.
Harnack's Eiweiss			5553·0				St. u. La. J. pr. **44,** 371.
Blutfibrin			5637·1				St. u. La. J. pr. **44,** 370.
Krystall. Eiweiss			5672·0				St. u. La. J. pr. **44,** 369.

Substanz	Zusammensetzung	Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Vol. konst. Cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme bei konst. Druck Cal.	Beobachter und Litteraturnachweis
Eiweissstoffe (Fortsetzung).							
Rindfleisch, entfettet			5640·9				St. u. La. J. pr. **44,** 364.
Kalbfleisch, entfettet			5662·6				St. u. La. J. pr. **44,** 366.
Rindfleisch, mit Wasser und Äther extrahiert			5720·5				St. u. La. J. pr. **44,** 368.
Eieralbumin			5735·2				St. u. La. J. pr. **44,** 363.
Vitellin			5745·1				St. u. La. J. pr. **44,** 362.
Legumin			5793·1				St. u. La. J. pr. **44,** 361.
Eidotter			5840·9				St. u. La. J. pr. **44,** 360.
Milchkaseïn Präp. II			5849·6				St. u. La. J. pr. **44,** 359.
Milchkaseïn Präp. I			5867·0				St. u. La. J. pr. **44,** 358.
Hämoglobin			5885·1				St. u. La. J. pr. **44,** 357.
Syntonin			5907·8				St. u. La. J. pr. **44,** 356.
Serumalbumin			5917·8				St. u. La. J. pr. **44,** 355.
Pflanzenfibrin			5941·6				St. u. La. J. pr. **44,** 354.
Elastin			5961·3				St. u. La. J. pr. **44,** 353.
Kalbfleisch, mit 5·68% Fett			5812·8				St. u. La. J. pr. **44,** 367.
Rindfleisch, mit 7·07% Fett			5874·4				St. u. La. J. pr. **44,** 365.
Chloride.							
Tetrachlormethan	CCl_4	154	385·1	59·3	58·8	35·2	B. u. M. A. Ch. (6) **23,** 526.
Chloroform	$CHCl_3$	119·5	838·05	100·15	99·95	28·55	B. u. M. A. Ch. (6) **23,** 530.
Äthylenchlorid	C_2Cl_4	166	1098·6	182·3	181·8	6·2	B. u. M. A. Ch. (6) **23,** 522.
Hexachloräthan	C_2Cl_6	237	557·2	132·0	131·2	56·8	B. u. M. A. Ch. (6) **23,** 518.
Hexachlorbenzol	C_6Cl_6	285	1868·2	532·4	531·6	32·4	B. u. M. A. Ch. (6) **23,** 514.
Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	147	4601·5	676·4	676·7	25·3	B. u. M. A. Ch. (6) **23,** 510.
Terebenten-Chlorhydrat	$C_{10}H_{16}.HCl$	172·5	8504·9	1467·0	1469·2	57·3	B. u. M. A. Ch. (6) **23,** 551.
Kamphen-Chlorhydrat	$C_{10}H_{16}.HCl$	172·5	8507·7	1467·6	1469·8	56·7	B. u. M. A. Ch. (6) **23,** 545.
Terpilen-Dichlorhydrat	$C_{10}H_{16}.2HCl$	209	7011·8	1465·5	1467·7	93·3	B. u. M. A. Ch. (6) **23,** 548.

Über einen Fall der festen Lösung.

Von

E. A. Schneider.

In seiner Abhandlung „Über feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmungen an festen Körpern“ hat van't Hoff[1]) das auf feste Lösungen bezügliche Beobachtungsmaterial zusammengestellt.

Als Beispiele von Lösungen fester Körper in festen Körpern werden isomorphe Mischungen, Mischkrystalle und Gläser angeführt.

Beim Studium eines häufig angewandten analytischen Prozesses habe ich einen Fall beobachtet, der als Lösung eines festen Körpers in einem festen Körper aufgefasst werden kann.

Die für den Analytiker so lästige Mitfällung von Verunreinigungen durch die in den Lösungen erzeugten Niederschläge ist sehr wenig nach ihrer theoretischen Seite hin untersucht worden.

Allgemein wird wohl angenommen, dass dieselbe auf folgenden Gründen beruht.

1) Auf dem gegenseitigen Sättigungsbestreben von basischen und säureähnlichen Verbindungen: erzeugt man z. B. durch Ammoniak einen Thonerdeniederschlag in einer magnesiumsalzhaltigen Lösung, so wird Magnesiumoxyd mit niedergerissen. In der Natur finden wir den Spinell, MgO, Al_2, O_3, fertig gebildet vor.

2) Auf der Bildung schwer löslicher Doppelsalze.

3) Auf der Fällung von Körpern, die in der Flüssigkeit suspendiert sind: z. B. Schwefel, der sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in gewisse Flüssigkeiten abscheidet, wird durch Metallsulfide, die sich gleichzeitig bilden, mit niedergerissen.

Meiner Ansicht nach kann man als weiteren Grund die Entstehung fester Lösungen annehmen.

Vor einiger Zeit haben Jannasch und Richards[2]) eine eingehende Untersuchung über die Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisensalzen veröffentlicht. Abgesehen von der Förderung unserer Kennt-

[1]) Diese Zeitschrift **5**, 322.

[2]) Journal für praktische Chemie **39**, 321.

nis dieses analytischen Prozesses beruht ihr Verdienst im wesentlichen darin, dass sie gezeigt haben, in welcher Form das Eisen in den Baryumsulfatniederschlag übergeht. Ihre Angabe, dass es als Ferrisulfat in den Niederschlag übergeht, kann ich vollauf bestätigen[1]), der Annahme jedoch der Bildung einer Doppelverbindung von Baryumferrisulfat kann ich nicht beipflichten.

Im folgenden sollen kurz meine Gründe dafür angeführt werden, da sie gleichzeitig meine Auffassung dieses Falles, als des einer festen Lösung, erläutern.

Bevor ich an diese Aufgabe gehe, möchte ich zeigen, dass die Mitfällung von Eisen durch Baryumsulfat auch noch einer andern Ursache zugeschrieben werden könnte als der Bildung einer Doppelverbindung oder einer festen Lösung.

Poröse oder scharfkantige Körper, rauhe Oberflächen u. dergl. befördern bekanntlich die Dissociation von Gasen. Hier haben wir es mit Ferrisulfatlösungen zu thun, die unter dem Einflusse der Wärme oder der Verdünnung mit Wasser dissociieren. Es ist nun denkbar, dass die Dissociation dieser Lösungen (auch bei Gegenwart geringer Mengen von Chlorwasserstoffsäure) durch Kontaktwirkung des Baryumsulfates im status nascens eingeleitet und gefördert wird. Um diese Annahme zu prüfen wurden Ferrisulfatlösungen verschiedener Konzentration mit gleichbleibenden Mengen von Chlorbaryumlösung gefällt, auch wurde in allen Fällen dieselbe Menge Salzsäure zum Ansäuern verwendet.

Die Konzentration der Ferrisulfatlösungen in Versuchen II und IIa wurde so gewählt, dass längeres Kochen (15—30 Minuten) noch keine Dissociation zu basischem Salz und Säure bewirkte, wohl aber eine geringe weitere Verdünnung mit Wasser. Hätte also bei den Versuchen II und IIa das Baryumsulfat eine grössere Menge Eisen aufgenommen, als beim Versuche I, so wäre die Annahme gerechtfertigt, dass bei allen drei Versuchen Dissociation zu basischem Salz und Säure stattgefunden hatte, und dass bei den Versuchen II und IIa die Dissociation weiter gegangen war als in I, da die Bedingungen hierzu günstiger waren, nämlich der Konzentrationsgrad der Lösungen ein bedeutend geringerer war.

---

[1]) **Jannasch** und **Richards** sprechen die Ansicht aus, dass das Baryumferrisulfat „wahrscheinlich" ein Molekül fester gebundenes Wasser enthält, das selbst bei Temperaturen bis 250° nicht vollständig austreibbar ist. Auch ich bin geneigt ein derartiges Verhalten eher als wahrscheinlich, denn als bewiesen anzusehen.

Versuch I. Volumen der Flüssigkeit 200 ccm, 0·9231 g $BaSO_4$ nahmen auf eine Menge Ferrisulfat, die 0·0074 g Fe_2O_3 entsprach.

Versuch II. Volumen der Flüssigkeit 1000 ccm, 0·9340 g $BaSO_4$ nahmen auf eine Menge Ferrisulfat, die 0·0072 g Fe_2O_3 entsprach.

Versuch IIa. Volumen der Flüssigkeit 1000 ccm, 0·9345 g $BaSO_4$ nahmen auf eine Menge Ferrisulfat, die 0·0061 g Fe_2O_3 entsprach.

Diese Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass berechnete Mengen heisser Baryumchloridlösung langsam in die mit einer genügenden Menge Salzsäure versetzten und lebhaft kochenden Ferrisulfatlösungen gegossen wurden.

Sie beweisen, dass kein basisches Eisenoxydsulfat mit niedergerissen wird, und machen die Annahme einer Kontaktwirkung des Baryumsulfats hinfällig.

Erst nach Erledigung dieses Einwandes war man gerechtfertigt an die Untersuchung der Frage bezüglich der Existenz eines Baryumferrisulfates zu gehen. Zu dem Zwecke wurde eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, die sämtlich darauf hinausliefen dem Baryumsulfat im status nascens die beste Gelegenheit zu bieten grössere Mengen Ferrisulfats aufzunehmen. Die hierauf bezüglichen Einzelheiten gehören nicht an diesen Ort. Sie führten sämtlich zu dem Resultate, dass es unmöglich ist ein eisenreicheres Baryumsulfat herzustellen, als man es im Laufe der Analyse beim Fällen von Schwefelsäure mit Chlorbaryum in Gegenwart von Eisen erhält.

Dieser Umstand spricht entschieden gegen die Existenz einer Doppelverbindung. Es ist ferner bekannt, wie hartnäckig eisenhaltiges Baryumsulfat das Eisen beim Behandeln auch mit konzentrierten Säuren zurückhält. Die „Doppelverbindung" ist also sehr stabil und sollte sich unter günstigeren Verhältnissen, z. B. Gegenwart verdünnter Säuren, auch in reichlichem Masse bilden können.

Da nun, wie aus obigem zu ersehen ist, eine zufriedenstellende Erklärung der Mitfällung von Ferrisulfat durch Baryumsulfat nach den althergebrachten Vorstellungen nicht gegeben werden kann, wurde versucht van't Hoff's Auffassung der „festen Lösung" auf diesen Fall auszudehnen. Und zwar wurde angenommen, mit Zuhilfenahme des weiter unten folgenden experimentellen Materials, dass das Baryumsulfat im status nascens die Fähigkeit besitzt der wässerigen Lösung Ferrisulfat zu entziehen und seinerseits zu lösen.

A. Es wurden wechselnde Mengen Baryumsulfats in Gegenwart gleichbleibender Mengen Eisenoxyds bei gleichbleibendem Flüssigkeitsvolum erzeugt.

Tabelle I.

Versuch	$Ba\,SO_4$	annähernd[1])	Mitgefälltes Fe als Fe_2O_3 gewogen
I	0·4532 g	(1 Molekül)	0·0025 g
II	0·9556 „	(2 Moleküle)	0·0082 „
III	1·4692 „	(3 „)	0·0120 „
IV	1·9440 „	(4 „)	0·0180 „
V	2·4334 „	(5 „)	0·0212 „
VI	2·9484 „	(6 „)	0·0252 „
VII	3·4309 „	(7 „)	0·0279 „
VIII	3·9241 „	(8 „)	0·0332 „
IX	4·4162 „	(9 „)	0·0349 „
X	4·9060 „	(10 „)	0·0370 „

Die Ausführung der Versuche war folgende: 10 Anteile einer Eisenchloridlösung von der 25 ccm 0·3313 g Eisenoxyd (1 Molekül) entsprachen, wurden mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass auf Zusatz abgemessener Mengen einer Chlorbaryumlösung successive ein bis zehn Moleküle Baryumsulfat entstanden. Die Fällung wurde in der Siedehitze vorgenommen, und zwar wurde die siedend heisse Baryumchloridlösung langsam unter fortwährendem Umrühren in die siedende Lösung einfliessen gelassen, welche die berechneten Mengen Eisenchlorid und Schwefelsäure enthielt. Das Gesamtvolum der so erhaltenen Lösungen betrug stets nach vollendeter Fällung 350 ccm. Zum Ansäuern wurden stets 4 ccm einer 14prozentigen Chlorwasserstoffsäure angewandt. Das Reaktionsprodukt wurde nach erprobten Methoden analysiert.

Es verdient bemerkt zu werden, dass dasselbe nach dem Glühen stets eine homogene rötliche Farbe (Lachsfarbe) zeigte und keine dunkleren Flecke unter dem Mikroskop beobachtet werden konnten.

Beginnend mit Versuch III ist die Menge der angewandten Schwefelsäure genügend, um mit dem Eisen, welches zugegen ist, neutrales Ferrisulfat zu bilden. Wenn man mithin Versuch III als Fundamentalversuch ansieht, so müssten 4·9060 g Baryumsulfat (Versuch X) eine Menge Ferrisulfat enthalten, welche 0·0400 g Eisenoxyd entspricht, wenn die Menge des Eisens direkt proportional der Menge des Baryumsulfats wäre. Gefunden wurden 0·0370 g Eisenoxyd.

[1]) 1 Mol. $Ba\,SO_4$ war = 0·4825 g und 1 Mol. Fe_2O_3 = 0·3313 g angenommen worden. Die Abweichungen von dieser Norm sind dem Umstande zuzuschreiben, dass die Lösungen nicht abgewogen, sondern abgemessen wurden, und dann ferner ein Teil der Schwefelsäure zur Bildung des vom Baryumsulfat aufgenommenen Ferrisulfates diente. Doch wird das Resultat dieser Versuchsreihe durch diese Abweichungen nicht irgendwie erheblich getrübt.

In der folgenden Tabelle sind die Mengen des Eisens in Prozenten Eisenoxyd (Wägungsform) resp. Ferrisulfat (thatsächlich vorhandene Form) bezüglich auf die Menge des jeweilig vorhandenen Baryumsulfats ausgedrückt.

Das Vorhandensein eines festen Verhältnisses zwischen Baryumsulfat (Lösungsmittel) und Ferrisulfat (Gelöstem) fällt in die Augen.

Versuch	% Fe_2O_3	entsprechend	% $Fe_2(SO_4)_3$		Abweichung vom Mittel
I	0·55	„	0·82		
II	0·85	„	1·27		
III	0·81		1·21	Mittel = 1·24 %	— 0·03
IV	0·92		1·38		+ 0·14
V	0·87		1·30		+ 0·06
VI	0·85		1·27		+ 0·03
VII	0·81		1·21		— 0·03
VIII	0.84		1·26		+ 0·02
IX	0·79		1·18		— 0·06
X	0·75		1·12		— 0·12

B. Es wurden gleichbleibende Mengen Baryumsulfats in Gegenwart wechselnder Mengen schwefelsauren Eisenoxyds bei gleichbleibendem Flüssigkeitsvolum erzeugt.

Versuch I. 3 Mol. $BaSO_4$: 1 Mol. $Fe_2(SO_4)_3$

1·4750 g $BaSO_4$ hielten zurück eine Menge Ferrisulfat, die 0·0129 g Fe_2O_3 entsprach.

Versuch II. 3 Mol. $BaSO_4$: 2 Mol. $Fe_2(SO_4)_3$

1·4734 g $BaSO_4$ hielten zurück eine Menge Ferrisulfat, die 0·0272 g Fe_2O_3 entsprach.

Versuch III. 3 Mol. $BaSO_4$: 3 Mol. $Fe_2(SO_4)_3$

1·4802 g $BaSO_4$ hielten zurück eine Menge Ferrisulfat, die 0·0258 g Fe_2O_3 entsprach.

Zum Ansäuern wurden stets dieselben Mengen Chlorwasserstoffsäure (4 ccm 14prozentige Salzsäure) angewandt. Totalvolum 350 ccm.

Aus Versuchsreihe A kann ersehen werden, dass Baryumsulfat sich wie ein Lösungsmittel gegenüber Ferrisulfat verhält. Denn die Menge des gelösten Ferrisulfats wächst direkt proportional der Menge des erzeugten Baryumsulfats.

Versuchsreihe B zeigt, dass die Anwesenheit eines Überschusses des in Lösung gehenden Körpers (Ferrisulfat) keinen Einfluss ausübt, nachdem ein Maximum der Aufnahmefähigkeit für das betreffende Lösungsmittel (Baryumsulfat) erreicht worden ist.

Wir haben es mithin höchst wahrscheinlich mit einem Fall der „festen Lösung“ zu thun.

Laboratorium des U. S. Geological Survey, Washington, D. C., im Juni 1892.

Referate.

7. Über die Änderung der Absorptionsspektra von Salzen mit Temperatur und Konzentration von J. G. Mac Gregor (Trans. Roy. Soc. Canada **3**, 27—41. 1891) Der Verf. entwickelt seine Anschauungen über die „Anziehungen" zwischen den Molekeln gelöster Stoffe und denen des Lösungsmittels, und leitet aus ihnen Schlüsse über die Absorptionsverhältnisse ab. Da diese Schlüsse in keiner Weise mathematisch fixiert sind, und der Verf. auch keine eigenen Beobachtungen angestellt hat, kann hier der Hinweis auf die Abhandlung genügen.

W. O.

---

8. Über die Dichte verdünnter Lösungen von Nickelsulfat von J. G. Mac Gregor (Trans. Roy. Soc. Canada **3**, 15—17. 1891). Nickelsulfat gehört zu den Salzen, deren verdünnte Lösung ein geringeres Volum, als das des vorhandenen Wassers hat; bei 7·35 Prozent wasserfreien Salzes werden beide Volume gleich.

W. O.

---

9. Über das Spektrum des flüssigen Sauerstoffs und über die Brechungskoëffizienten von flüssigem Sauerstoff, Stickoxydul und Äthylen von Liveing und Dewar (Phil. Mag. **34**, 205—209. 1892). Flüssiger Sauerstoff in einer Schicht von 8 cm gab die bereits bekannten Absorptionserscheinungen viel stärker, liess aber keine neuen Banden erkennen. Die blaue Farbe rührt nicht von absorbiertem Ozon her; dieses löst sich leicht in flüssigem Sauerstoff, bringt aber keine besonderen Absorptionserscheinungen hervor. Bei dem Versuch, flüssiges Ozon in siedendem Sauerstoff auf -181° abzukühlen, explodierte das ganze; Ozon ist also bei dieser Temperatur äusserst unstabil (entsprechend seiner negativen Bildungswärme).

Der Brechungskoëffizient von flüssigem Sauerstoff bei -181° ist 1·2236 für die D-Linie, die Dichte 1·124, und somit ist die Molekularrefraktion 3·182 (n-Formel). Dies stimmt mit Landolts Wert; für gasförmigen Sauerstoff ist der Wert 3·0316. Nach Lorenz' Formel ist $R_2 = 2{\cdot}024$ übereinstimmend mit dem Wert für Sauerstoffgas.

Für Stickoxydul wurden die Brechungskoëffizienten der Linien C, D, F, G bestimmt. Für D beträgt der Wert 1·3305; die Dichte ist beim Siedepunkt -90° 1·255, somit $R_1 = 11{\cdot}59$ und $R_2 = 7{\cdot}163$. Zieht man den Wert für Sauerstoff ab, so bleibt für Stickstoff 8·405 und 5·139. Aus dem Brechungskoëffizienten des Stickstoffgases folgt 11·53 oder 7·69, es zeigt sich also keine Übereinstimmung.

Äthylen giebt den Brechungskoëffizienten für D gleich 1·3632, die Dichte (bei -100°) 0·58, somit $R_1 = 17{\cdot}56$ und $R_2 = 10{\cdot}75$. (Die Zahlen stimmen gut mit der Rechnung nach den aus organischen Verbindungen abgeleiteten Werten der Atomrefraktion überein.)

W. O.

---

10. Zwei Theorien der Krystallstruktur von L. Sohncke (Ztschr. f. Kryst. **20,** 445—467. 1892). In Anlass einer Verteidigung gegen Einwände, welche die Theorie des Verf. durch Schönflies erfahren hat, formuliert derselbe einen allgemeinen Grundsatz: Der Krystall kann keine geringere Symmetrie besitzen, als das Punktsystem, nach welchem die Schwerpunkte der Krystallbausteine angeordnet sind. Von diesem Satze macht er Anwendung, um z. B. die von Bravais angenommene Möglichkeit des Aufbaues eines Tetraëders aus tetraëdrischen Bausteinen, die nach einem kubischen Gitter angeordnet sind, in Abrede zu stellen, und zeigt im allgemeinen, wie nach seiner erweiterten Theorie alle hemimorphen Formen Bausteine von mindestens zweierlei Art voraussetzen.

Eine höhere Symmetrie, als der Baustein, kann dagegen der Krystall besitzen.

Zum Schlusse giebt der Verf. eine tabellarische Übersicht über den Zusammenhang der 65 von ihm gefundenen Punktanordnungen mit den 32 nach der Symmetrie geordneten Krystallgeschlechtern, die von grossem Interesse ist.

W. O.

---

11. Über die Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten und ihrer chemischen Konstitution von C. E. Linebarger (Amer. Journ. of Soc. (3) **44,** 83—92. 1892). Mittelst der Methode der Tropfen beabsichtigt der Verf. die Oberflächenspannung an der Grenzfläche verschiedener ineinander nicht löslicher Flüssigkeiten zu untersuchen. Es ergiebt sich zunächst für die aromatischen Kohlenwasserstoffe, dass die Gewichte der Wassertropfen, die sich im Kohlenwasserstoff bilden, zu den Gewichten der (aufsteigenden) Tropfen der Kohlenwasserstoffe in Wasser in einem konstanten Verhältnis stehen. Bei Benzol, Toluol, *o*- und *m*-Xylol sind die Zahlen gleich, für *p*-Xylol, Cumol, *ψ*-Cumol, Äthylbenzol und Mesitylen sind sie kleiner; zu irgend welchen Schlüssen sind die Bestimmungen nicht zahlreich genug, wie denn die ganze Mitteilung „vorläufigen" Charakters ist.

W. O.

---

12. Krystallform optisch aktiver Substanzen von F. Becke (Tschermaks Mineral. Mitth. **12,** Heft 3. 1892). Es wird eine Unvollkommenheit in einer früheren (**5,** 270) Darlegung über den Zusammenhang asymmetrischer Molekeln mit asymmetrischer Krystallform verbessert. Nach der früheren Darlegung könnten optisch aktive Körper im quadratischen System sphenoidisch-tetartoedrisch krystallisieren, weil diese Form gleichfalls keine Symmetrieebene und kein Symmetriezentrum besitzt; die Gestalten sind aber nicht enantiomorph.

Es muss daher noch als wesentlich für die aktiven Körper das Nichtvorhandensein einer „einseitigen Symmetrieaxe zweiter Art" hinzugefügt werden, welche gleichwertige Stücke in solcher Anordnung bedingt, dass nach einer bestimmten Drehung das eine dem anderen spiegelbildlich gleich ist. Auf diese Lücke hat Th. Liebisch den Verf. aufmerksam gemacht.

W. O.

---

13. Volumchemische Studien über wässerige Lösungen der Weinsäure und Traubensäure von L. Marchlewski (Ber. **25,** 1556—1562. 1892). Lösungen, welche Wein- oder Traubensäure in gleicher Menge enthalten, zeigen bis 10 Proz.

gleiche Dichten; bei noch grösseren Konzentrationen sind die Lösungen der Traubensäure alle etwas dichter, als die der Weinsäure. Übereinstimmend mit Raoult (1, 186) ergiebt sich demnach, dass in konzentrierteren Lösungen ein Teil der Traubensäure verbunden bleibt. *W. O.*

14. **Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse** von G. und H. Krüss (Zeitschr. f. anorg. Ch. **1**, 104—125. 1892). **I. Vergleich der verschiedenen Methoden.** Es werden die Lichtverluste in den Spektralphotometern verschiedener Konstruktion berechnet, wobei sich folgende Helligkeiten ergeben, wenn die Helligkeit des Vierordschen Apparates = 1 gesetzt wird:

Hüfner, ältere Konstruktion	0·06
„ neuere „	0·35
Crova	0·38
Glan	0·42

II. Über den Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben. Der Inhalt dieser Mitteilung ist bereits (**8**, 430) nach der Dissertation von H. Bremer referiert worden.

III. Verbesserte Form des Vierordschen Spektrophotometers. Die Verbesserung besteht in der Anbringung des Hüfner-Albrechtschen Rhombus, entsprechend dem Vorschlage des Ref. (**7**, 240), auf den die Verf. Bezug nahmen. *W. O.*

15. **Vergleichendes Studium des Verdampfungs- und des Lösungsvorganges** von P. de Heen (Bull. Ac. Belg. (3) **23**, 136—143. 1892). Für die Verdampfung hatte der Verf. den Satz gefunden, dass die verdampfte Flüssigkeitsmenge proportional dem Produkt aus dem Dampfdruck und dem Molekulargewicht ist. Nach der Analogie muss die Lösungsgeschwindigkeit proportional dem Produkt aus der maximalen Löslichkeit in das Molekulargewicht sein. Um diese Beziehung zu prüfen, wurden Cylinder von bestimmter Grösse während einer bestimmten Zeit in dem Lösungsmittel belassen. Es wurde untersucht: $LiCl$, $NaCl$, KCl, KBr, KJ; KNO^3, $NaNO^3$; K^2CO^3, Na^2CO^3; $IrCl^2$, $CaCl^2$; für die zwischen ; stehenden Stoffe war die Beziehung nahezu erfüllt, doch ist der Faktor für die verschiedenen durch ; getrennten Gruppen verschieden.

In verschiedenen Gasen ändert sich die Geschwindigkeit der Verdampfung nahezu umgekehrt proportional der inneren Reibung. Die gleiche Beziehung erweist sich für die Lösung gültig, wenn man die innere Reibung desselben Lösungsmittels durch Änderung der Temperatur ändert.

In einer dampfhaltigen Atmosphäre ist die Verdampfungsgeschwindigkeit proportional dem Unterschiede zwischen dem Partialdruck des vorhandenen Dampfes und dem maximalen Dampfdruck. Auch die analoge Beziehung findet sich für die Lösungsgeschwindigkeit nahezu bestätigt. *W. O.*

16. **Notiz über die Änderung der Wärmeleitung beim isothermen Übergang vom festen zum flüssigen Zustande** von C. Barus (Phil. Mag. (5) **33**, 431—432. 1892). Die thermometrische Wärmeleitfähigkeit des überkalteten und des festen Thymols bei 13° sind verschieden, indem die des festen um 36 Proz. kleiner ist. *W. O.*

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Brechungsexponenten optisch-isotroper Körper.

Von

M. Le Blanc.

(Mit 3 Textfiguren.)

Bei gelegentlichen Versuchen über die Lichtbrechung von Flüssigkeiten und festen Körpern schien es mir wünschenswert und ausführbar, die Brechungsexponenten optisch isotroper Körper auf einfachere Weise zu bestimmen, als es bisher geschehen ist. Bei allen gebräuchlichen Methoden bedarf man mehr oder weniger grosser einheitlicher Stücke, die auf mindestens einer Seite angeschliffen sein müssen, eine Manipulation, die keine angenehme Zugabe bildet. Auch ist in manchen Fällen die Züchtung klarer grösserer Krystalle mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Zwei Methoden freilich gestatten es, die Brechungsexponenten isotroper Körper auch in kleinen Stückchen zu bestimmen. Die eine ist von S. Exner in der Abhandlung „Ein Mikro-Refraktometer"[1]) beschrieben worden und beruht auf der Anwendung des optischen Prinzips, welches in der Benutzung unregelmässig gebrochener Strahlen zur Entwerfung eines Bildes besteht und seine bekannteste Anwendung in Töplers Schlierenapparat gefunden hat. Bei der Ausführung einer Messung müssen zwei Flüssigkeiten von nahezu gleichem Brechungsexponenten, die eine gerade noch etwas stärker, die andere etwas schwächer brechend, als das Objekt, ermittelt werden. An den auftretenden Erscheinungen kann man bei Beobachtung durch das Mikroskop erkennen, dass das zu untersuchende Objekt bei abwechselndem Zusammenbringen mit den beiden Flüssigkeiten einen Brechungsexponenten hat, der zwischen denen beider Flüssigkeiten liegt. Werden die Brechungsverhältnisse der beiden Flüssigkeiten durch ein Refraktometer oder Spektrometer ermittelt, so bildet das Mittel der gesuchte Exponent. Die Genauigkeit erstreckt sich auf einige Dezimalen

[1]) Arch. f. mikrosk. Anatom. **25**, 97. 1885.

der 4. Stelle. Da man über eine Reihe von Flüssigkeiten von verschiedenen bekannten Brechungsexponenten verfügen muss, so werden die Vorteile der Methode meistens durch diese Unbequemlichkeiten ausgeglichen. Nur für gewisse Zwecke lässt sie sich vorteilhaft verwenden.

Die andere Methode ist von C. Christiansen[1]) angegeben worden. Eine ganz erhebliche Menge Substanz muss auf das feinste gepulvert und geschlämmt werden, man bedarf, um die Beobachtungen zu machen, eines Spektrometers, während besonders die Chemiker sich neuerdings fast ausschliesslich des Refraktometers bedienen, und schliesslich muss der Brechungsexponent aus mehreren Messungen berechnet werden, kurz, diese Methode, auf die ich weiterhin noch eingehen werde, kann keineswegs als einfach bezeichnet werden, sie ist auch meines Wissens ausser von ihrem Autor noch niemals in Anwendung gebracht worden.

Mir schien nun zur Erreichung einer ganz einfachen Methode vor allem notwendig, es so einzurichten, dass man nur ein leicht zu handhabendes, genaues und verbreitetes Refraktometer anwende, etwa das Pulfrichsche Refraktometer, das alle drei Eigenschaften in gleich hohem Masse besitzt; dass ferner die Substanzmenge möglichst gering und von beliebiger Form sein und man den Brechungsexponenten des festen Körpers direkt am Apparat ablesen könne. Ich glaube im folgenden ein brauchbares Verfahren dargestellt zu haben, welches diese Bedingungen erfüllt.

Wenn man vermittelst des Pulfrichschen Refraktometers[2]) die Brechungsexponenten von Flüssigkeiten bestimmt, so bemerkt man, dass Flüssigkeiten, in denen geringe Mengen fester Stoffe, wie Papierfasern und sonstige Unreinigkeiten, suspendiert sind, keine scharfe Grenze zwischen hell und dunkel im Gesichtsfelde erkennen lassen; die Grenze erscheint verwaschen, und man muss die Flüssigkeit filtrieren, um die Messung ausführen zu können. Der Lichtstrahl, der in streifender Incidenz auf die Prismenfläche fällt, die den Boden des Flüssigkeitsgefässes

---

[1]) Wied. Ann. **23**, 298 und **24**, 439.

[2]) Wegen der Konstruktion des Apparates verweise ich auf Wied. Ann. **30**, 193. Ausführliche Beschreibungen finden sich auch bei W. Ostwald, allg. Chem. Bd. I, 2. Aufl., S. 405 und O. Dammer, Handbuch d. anorg. Chem., Bd. I im allgem. Teil von W. Nernst, S. 159. Neuerdings sind Apparate in etwas veränderter Ausführung — besonders ist die Oberfläche des Prismas flacher gehalten —, vermittelst deren die Brechungsexponenten sowohl von Flüssigkeiten wie von angeschliffenen Krystallen gemessen werden können, in den Handel gebracht worden. Ich halte den neueren Apparat für Flüssigkeitsmessungen weniger geeignet als den alten; für meine Methode ist ersterer überhaupt unbrauchbar.

bildet, wird durch die festen Bestandteile, die dort lagern, anders als durch die Flüssigkeit gebrochen und die Grenze zwischen Brechung und Reflexion wird für eine solche Flüssigkeit unklar. Diese Erscheinung für die Bestimmung von Brechungsexponenten isotroper Stoffe zu verwerten, erschien wohl angängig. Denn nehme ich etwa eine Messerspitze irgend eines nicht zu undurchsichtigen Pulvers und bringe es in eine Flüssigkeit von anderem Brechungsexponenten, so werde ich keine deutliche Grenze zwischen hell und dunkel im Gesichtsfelde erhalten; ändere ich aber den Brechungsexponenten der Flüssigkeit durch Zusatz einer passenden andern Flüssigkeit so lange, bis die Brechungsexponenten von Flüssigkeit und Pulver gleich sind, so ist anzunehmen, dass, da der Lichtstrahl keine Ablenkung erfährt, ich eine ebenso scharfe Grenze bekommen werde, als ob die Flüssigkeit allein vorhanden wäre. Ich brauche dann nur den Winkel am Teilkreise abzulesen, um direkt aus der Tabelle den Brechungsexponenten der Flüssigkeit und damit auch den des festen Körpers zu bekommen. Ob sich allerdings der Übergang von verwaschen zu scharf in geeigneter Weise vollziehn und nicht etwa während eines längeren Intervalls, während dessen die Brechungsexponenten von Flüssigkeit und Pulver sowohl annähernd wie ganz gleich sind, das Aussehen der Grenze sich nur undeutlich ändern würde, das konnte nur der Versuch lehren. Es schien mir von vorneherein fast unwahrscheinlich, auf diesem Wege wirklich genaue Messungen ausführen zu können; ich wurde in der Folge angenehm enttäuscht.

Da ich gerade Kalialaun $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ zur Hand hatte und sein Brechungsexponent von Kohlrausch und Fock[1]) bestimmt ist, führte ich meine erste Bestimmung mit diesem Salz aus. Als Mischflüssigkeiten dienten α-Bromnaphtalin und Aceton. Ich stellte mir im Gefäss des Refraktometers eine Mischung von annähernd gleichem Brechungskoëffizienten mit dem Salze her, brachte dieses dann gepulvert in geringer Menge herein und setzte nun abwechselnd zum Studium der Erscheinung einen Tropfen der einen oder der andern Flüssigkeit unter kräftigem Umrühren hinzu. Es zeigte sich folgendes: Ist die Flüssigkeit schwächer brechend als die feste Substanz und setzt man allmählich Bromnaphtalin zu, so sieht man deutlich, wie die Grenze zwischen hell und dunkel schärfer und schärfer wird. Nun ist sie schon fast ganz scharf, bei genauem Hinsehen sieht man aber noch, dass sie ein

[1]) Landolt und Börnstein, Tabellen. Spätere Zahlenangaben sind, wenn nichts näheres angegeben, stets diesen Tabellen entnommen.

wenig ausgefranzt ist, es macht den Eindruck, als ob kurze kleine Büschel und Faserchen von dem dunkeln Felde ins helle hinüberhängen. Jetzt noch ein Tropfen und auch die letzte Unklarheit ist verschwunden, die Grenze erscheint wie mit einem Messer geschnitten. Ein weiterer Tropfen verwischt nun nicht wieder die klare Grenze, sondern es zeigt sich eine höchst eigentümliche Erscheinung. An der Grenze zwischen hell und dunkel tritt ein intensiv heller Streifen auf, der nach der hellen Seite des Gesichtsfeldes hin durch eine feine dunkle Linie abgegrenzt ist, so dass also das Gesichtsfeld nun in vier Teile zerfällt: grosse helle Fläche, feine dunkle Linie, intensiv heller Streifen, grosse dunkle Fläche, die in der angegebenen Reihenfolge aufeinander folgen. Bei weiterem Zusatz verbreitert sich der intensiv helle Streifen ein wenig, wobei jedoch die einzelnen Abteilungen noch scharf voneinander geschieden bleiben, bis dann schliesslich allgemeine Verschwommenheit Platz greift. Um den Punkt der Gleichheit der Brechungsexponenten von festem Körper und Flüssigkeit zu bestimmen, erschien es nicht so genau, auf die vollständige Schärfe der Grenze von hell und dunkel einzustellen, weil sich diese scheinbar über ein kleines Intervall erstreckt, sondern auf den Punkt, von dem an eine weitere Verschärfung der Grenze nicht mehr bemerkbar ist, sodann auf den Punkt, wo gerade die erste Spur des intensiv hellen Streifens sichtbar wird, und aus beiden Einstellungen das Mittel zu nehmen. Auf grosse Temperaturkonstanz ist bei diesen Bestimmungen keine Rücksicht zu nehmen, da die Brechungsexponenten der festen Körper sich mit wechselnder Temperatur nur wenig [1]) ändern; die Änderung des Brechungsvermögens der Flüssigkeit mit der Temperatur ist natürlich für die Einstellung belanglos. Folgende Brechungsexponenten wurden für Kalialaun gefunden [2]):

$n = 1{\cdot}45631$ bei 15° $n = 1{\cdot}45629$ bei 16—18°
$n = 1{\cdot}45628$ „ 16° $n = 1{\cdot}45639$ „ 18°

Nach Kohlrausch hat er $n = 1{\cdot}4561$ bei 16°
„ Fock „ „ $n = 1{\cdot}4557$ „ 16°.

Jede Bestimmung bildet das Mittel mehrerer Einstellungen. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Gepulverter Flussspat $CaFl_2$ ergab:

$n = 1{\cdot}43400$ bei 16°
$n = 1{\cdot}43412$ „ 17°,

während Stephan $n = 1{\cdot}43390$ „ 21° angiebt.

[1]) Landolt und Börnstein, Tabellen.

[2]) Die angegebenen n gelten sämtlich für Natriumlicht.

Eine weitere Bestimmung wollte ich dann mit Chlornatrium ausführen, das aus Wasser umkrystallisiert und getrocknet war, doch konnte ich bei Gegenwart dieses Stoffes keine scharfe Grenze erhalten. Der Grund dafür liegt jedenfalls darin, dass dieses Salz aus Lösung gewöhnlich in kleinen trüben Kryställchen anschiesst, die ausserordentlich reich an Einschlüssen sind, und dass somit auch ein Pulverteilchen kein optisch homogenes Gebilde mehr vorstellt. Kalialaun neigt wenig dazu, Einschlüsse zu machen, der gepulverte Flussspat rührte von einem klaren Stück her. Es stand also zu erwarten, dass bei Bereitung des Pulvers aus einem klaren Chlornatriumkrystall die Erscheinung in gewohnter Weise eintrat. Und in der That bei Anwendung von Steinsalz liess sich die Bestimmung ausgezeichnet machen. Es wurde gefunden:

$n = 1{\cdot}54402$ bei 18^{0}
$n = 1{\cdot}54397$ „ 18^{0}.

Nach Stephan ist $n = 1{\cdot}54418$ bei 17^{0}.

Bei Chlorkalium zeigte sich ähnliches wie bei Chlornatrium. Salzteilchen, die aus Wasser durch Fällen mit Alkohol oder durch starke Abkühlung gewonnen waren, zeigten sich zur Messung nicht gut geeignet, wenn sich auch hier bei einiger Übung die dritte Dezimale noch sicher bestimmen liess. Das Mineral Sylvin, wovon ich über ein klares Stückchen verfügte, gab wiederum die scharf charakteristischen Erscheinungen. Es wurde ermittelt:

$n = 1{\cdot}49011$ bei 20^{0}
$n = 1{\cdot}49015$ „ 22^{0}.

Stephan giebt an $n = 1{\cdot}49031$ bei 20^{0}.

Man wird also, falls man genaue Bestimmungen des Brechungsexponenten ausführen will, darauf Bedacht zu nehmen haben, Kryställchen zu verwenden, die nicht sehr reich an Einschlüssen sind. Mit Hilfe der von Retgers[1]) angegebenen Massregeln wird sich das stets erreichen lassen.

Soweit schien nun alles in Ordnung und die Methode einwurfsfrei zu sein, da die gefundenen Resultate mit denen anderer Forscher gut übereinstimmten. Bei dem genauen Lesen der vorhin erwähnten Abhandlung von Christiansen stiegen mir jedoch allerlei Bedenken auf. Christiansen hat in seinen interessanten optischen Untersuchungen über die Eigenschaften fein verteilter Körper sich Mischungen von

[1]) Diese Zeitschr. 9, 267.

Benzol und Schwefelkohlenstoff hergestellt, die annähernd den gleichen Brechungsexponenten haben, wie das hineingebrachte Glaspulver. Die ganze Mischung erscheint nun sehr schön gefärbt; die Flüssigkeit und der feste Körper haben nur für eine bestimmte Wellenlänge denselben Brechungsexponenten und nur Licht von dieser Art wird ohne Brechung durch die Mischung von Flüssigkeit und Pulver gehn, die andern Farben werden dagegen teils zurückgeworfen, teils gebrochen werden. Sieht man durch ein solches Gefäss, so erscheint der betrachtete Gegenstand einfarbig und durch Zugiessen einiger Tropfen Benzol oder Schwefelkohlenstoff kann man die Farben beliebig ändern. Andere optisch isotrope Körper wie $NaCl$ ergaben das gleiche. Ist das Pulver in der ganzen Flüssigkeitsmasse verteilt, so nennt Christiansen die Mischung ungesättigt, ist es dagegen zu Boden gesunken, nennt er sie gesättigt und findet, dass gesättigte Mischungen, die man zwischen die Kollimatorlinse und das Prisma eines Spektroskops stellt, je nach der Dicke der Schicht und dem Korn des Pulvers homogenes oder mehrfarbiges Licht durchlassen. Bei den feinsten durch Schlemmen zu erhaltenden Pulvern kann man fast das ganze Spektrum durch eine Schicht von mehreren mm bekommen. „Das Licht geht dann durch diese Mischung wie durch einen optisch homogenen Körper.“ Christiansen sagt nun weiter, dass dies als eine neue Eigenschaft des Lichtes betrachtet werden muss und sieht darin einen Beweis dafür, dass Mischungen von feinen Pulvern und Flüssigkeiten sich wie Mischungen von Alkohol und Wasser verhalten, dass somit der Brechungsexponent der Mischung von dem der Bestandteile verschieden ist. Um dies zu zeigen, verfährt er in folgender Weise. Mit sehr feinem durch Schlemmen erhaltenem Pulver, etwa von Glas, von 0·01—0·03 mm Durchmesser, wird zur Hälfte ein schmales Hohlprisma gefüllt und eine Mischung von Benzol und Schwefelkohlenstoff von annähernd gleichem n dazugegeben. Stellt man nach Umschütteln das Prisma auf den Tisch eines Spektroskops und bringt eine Natriumflamme vor den Spalt des Kollimators, so sieht man im Fernrohr die Na-Linie sehr deutlich (Fig. 1). „Diese Mischung ist also optisch homogen.“ Nach und nach sinkt das Pulver zu Boden, die Zusammensetzung der Mischung wird in den verschieden horizontalen Streifen eine andere und an Stelle des scharfen Lichtstreifens erscheint ein breiter unscharfer (Fig. 2). Hat sich dann das Pulver vollkommen in der untern Hälfte angesammelt und ist die obere ganz klar geworden, so sieht man zwei scharfe Linien, deren obere von der Brechung in der Flüssigkeit, deren untere von der Brechung in der gesättigten Lösung herrührt (Fig. 3).

Diese Erscheinungen werden weiterhin benutzt, um aus verschiedenen Messungen den Brechungsexponenten des festen Körpers zu berechnen.

Nach den eben angeführten Versuchen und Betrachtungen Christiansens schien mir eine genauere Prüfung meiner Methode unerlässlich, wenn auch die oben mitgeteilten Zahlen die Möglichkeit irgend eines merklichen prinzipiellen Fehlers fast ausschlossen. Da Flüssigkeit und festes Pulver unter Umständen homogene Mischungen bilden können, deren Brechungsexponent von dem des festen Körpers verschieden ist, so könnte ich vielleicht bei meinen Versuchen mitunter auch statt des Brechungsexponenten des festen Körpers den davon verschiedenen der

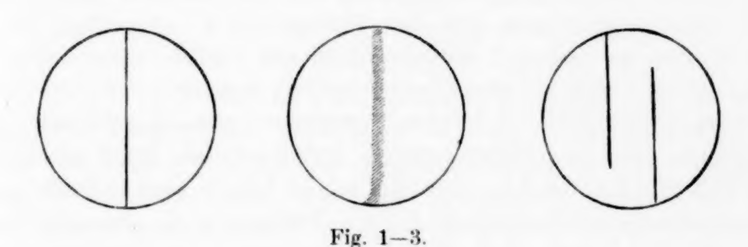


Fig. 1—3.

homogenen Mischung erhalten. Die scharfe Grenze, die ich stets für das Zeichen der Gleichheit der Brechungsverhältnisse von Flüssigkeit und Pulver gehalten habe, würde in diesem Falle nur anzeigen, dass die Mischung optisch homogen ist.

Zunächst beschloss ich zu sehen, was es ausmacht, wenn ich die Mengen und das Korn des Pulvers ändere. Ich konnte nichts wesentliches bemerken. Am besten fand ich es, 1—2 Messerspitzen voll Substanz zu nehmen, doch kann man bei klaren Substanzen viel mehr nehmen, ohne dass der Deutlichkeit und Genauigkeit Abbruch geschieht; nur ist bei einer grösseren Krystallmasse natürlich schwerer bei Änderung der Flüssigkeit die Homogenität letzterer zu erzielen. Es war dies zu erwarten, da bei der streifenden Incidenz überhaupt nur ein kleiner Teil des Pulvers in Betracht kommt. Zum Eintritt der Erscheinung genügt, dass die Prismenfläche in dünnster Lage bedeckt ist.

Ein Einfluss des Korns des Pulvers war auch nicht festzustellen. Ich untersuchte Pulver, das Stücke von 1 mm Durchmesser hatte, und Pulver, das in der Achatreibeschale zu möglichster Feinheit zerrieben war, die Erscheinung blieb in allen Fällen die gleiche, und die Messungen ergaben dieselben Werte.

Sodann ging ich daran, die Genauigkeit der Methode endgültig festzustellen. Da ich ja schon wusste, dass sie ziemlich genau ist, so konnte ich nicht gut die in der Litteratur angegebenen Brechungsexponenten, deren vierte Dezimalen häufig recht unsicher sind, als Norm annehmen. Ich wandte mich deswegen an Herrn Dr. Pulfrich mit der Bitte, mir aus der Zeissschen Fabrik Glasstücke zu senden, deren Brechungsexponent dort am festen Stück genau bestimmt ist (innerhalb einer vierten Dezimale), während ich den Brechungsexponenten des gepulverten Glases feststellen wollte. In liebenswürdigster Weise wurde mein Wunsch erfüllt, wofür ich auch hier meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Bevor ich die Resultate mitteile, will ich noch ein paar Worte über die zweckmässigste Art der Messung sagen. Als Flüssigkeiten nimmt man am besten α-Bromnaphtalin $n = 1.6626$, höher liegen in den meisten Fällen die Brechungsexponenten regulärer Krystalle nicht; sollte eine Flüssigkeit von höheren Brechungsexponenten notwendig sein, so könnte man eine Phosphorlösung in Schwefelkohlenstoff anwenden, die nach Gladstone und Dale[1]) $n = 1.95$ besitzt, oder vielleicht auch α-Jodnaphtalin[2]), eine farblose, dickliche Flüssigkeit, die ausserdem noch die Fähigkeit besitzt HgJ_2 zu lösen, wodurch noch eine Steigerung ihres Brechungsvermögens bewirkt werden kann.

Das Bromnaphtalin, mit dem ich gearbeitet habe, ist schwach gelblich gefärbt und mischt sich mit Aceton, Alkohol, Äther, Benzol und Toluol. Ich habe es am angenehmsten gefunden, zum Bromnaphtalin, dessen Siedepunkt bei 277° liegt, eine leicht verdampfende Flüssigkeit, wie Aceton, zu setzen, dessen $n = 1.359$, also niedriger als der irgend eines festen Stoffes ist. Ein störender Angriff der wasserhaltigen Krystalle durch Aceton erscheint bei der kurzen Versuchsdauer ausgeschlossen; ich habe Kalialaunpulver 12 Stunden lang in Acetonlösung stehen lassen, ohne eine Änderung seines Brechungsexponenten bemerken zu können.

In den Glasmantel, der auf das Prisma des Apparates aufgekittet ist, bringe ich nun etwas Aceton, setze mit der Pipette Bromnaphtalin hinzu, rühre ordentlich mit einem kleinen Thermometer um, das in einem durchbohrten Kork steckend zum event. Verschluss des Gefässes dienen kann, und stelle mir, indem ich von Zeit zu Zeit den Brechungsexponenten der Flüssigkeit am Teilkreise ablese, eine Mischung her,

---

[1]) Philos. Trans. **153**, 341. 1863.

[2]) Lieb. Ann. **147**, 173.

die ein annäherndes Brechungsverhältnis wie das zu untersuchende Pulver besitzt. Dann schütte ich letzteres hinein; wird das ganze Gesichtsfeld fast gleichmässig dunkel, so sind die Brechungsexponenten der beiden Substanzen noch weit auseinander, und ich gebe noch Aceton oder auch Bromnaphtalin zu, je nachdem durch Zusatz der einen oder der anderen Flüssigkeit Aufhellung erfolgt. Bin ich dem gesuchten Punkt schon näher gewesen, so dass zwei Teile des Gesichtsfeldes verschieden hell erscheinen und nur die Grenze verwaschen ist, so kann ich von vorneherein wissen, welche Flüssigkeit ich zugegeben habe. Denn falls der Brechungsexponent des Gemisches schon grösser ist als der des Pulvers, erscheint auf der Grenze zwischen hell und dunkel der schon vorhin erwähnte hellere Streifen, der im umgekehrten Falle fehlt. Ich mische nun die Flüssigkeiten so, dass ihr Brechungsexponent etwas schwächer wird als der des Pulvers, rühre von Zeit zu Zeit um und lese nach jedesmaligem Umrühren, indem ich die Grenze auf die Mitte des Fadenkreuzes stelle, am Teilkreise ab. Stets verschiebt sich die Grenze ein klein wenig, weil das Aceton verdampft und die Flüssigkeit ihren Brechungsexponenten ändert, sie wird schärfer und schärfer, und die Messung kann bequem in der schon oben geschilderten Weise vollzogen werden.

Um einen sichern Einblick in die Genauigkeit der Methode zu gewähren, werde ich die für die beiden in Frage kommenden Punkte (a und b) bei den verschiedenen Messungen abgelesenen Winkel angeben. Das Mittel aus je zwei solchen Ablesungen ergiebt dann aus der Tabelle den Brechungsexponenten des festen Körpers. Die Messungen wurden alle bei Zimmertemperatur (18°—21°) ausgeführt. Die Änderung für $\Delta 1°$ beträgt nur einige Einheiten der 6. Dezimale für Glas.

I α

Gefunden für a:	32°32′20″	für b:	32°30′—
	32°32′30″		32°30′30″
	32°32′—		32°30′—
Mittel:	32°32′15″	Mittel:	32°30′10″

Gesamtmittel: 32°31′10″

$n = 1{\cdot}52321$.

β

Gefunden für a:	32°31′—	für b:	32°30′—
	32°31′20″		32°30′—
	32°32′30″		32°30′—
	32°32′—		32°30′—
Mittel:	32°31′40″	Mittel:	32°30′—

Gesamtmittel: 32°30′50″

$n = 1{\cdot}52328$.

Von Zeiss angegeben $n = 1{\cdot}52324$.
1′ des Teilkreises entsprechen 8·7 Einheiten der fünften Dezimalen.

II. *α*.

Gefunden für *a*: 19° 14′ — für *b*: 19° 12′ —
19° 14′ — 19° 12′ —

Mittel: 19° 14′ — Mittel: 19° 12′ —
Gesamtmittel: 19° 13′ —
$n = 1{\cdot}58133$.

β.

Gefunden für *a*: 19° 14′ — für *b*: 19° 11′ 30″
19° 14′ — 19° 11′ 30″
19° 14′ 30″ 19° 12′ —

Mittel: 19° 14′ 10″ Mittel: 19° 11′ 40″
Gesamtmittel: 19° 12′ 50″
$n = 1{\cdot}58135$.

Von Zeiss angegeben $n = 1{\cdot}58130$.
1′ des Teilkreises entsprechen 5·7 Einheiten der fünften Dezimalen.

III. *α*.

Gefunden für *a*: 23° 50′ — für *b*: 23° 48′ —
23° 51′ — 23° 49′ —
23° 50′ 40″ 23° 49′ —

Mittel: 23° 50′ 35″ Mittel: 23° 48′ 40″
Gesamtmittel: 23° 49′ 40″
$n = 1{\cdot}56391$.

β.

Als Gesamtmittel gefunden: 23° 49′.
$n = 1{\cdot}56397$.

Von Zeiss angegeben $n = 1{\cdot}56387$.
1′ des Teilkreises entsprechen 6·8 Einheiten der fünften Dezimalen.

IV. *α*.

Gefunden für *a*: 33° 24′ 30″ für *b*: 33° 22′ —
33° 25′ — 33° 22′ —
33° 25′ — 33° 22′ 30″

Mittel: 33° 24′ 50″ Mittel: 33° 22′ 10″
Gesamtmittel: 33° 23′ 30″
$n = 1{\cdot}51864$.

β.

Als Gesamtmittel gefunden: 33° 24′.
$n = 1{\cdot}51860$.

Von Zeiss angegeben $n = 51848$.
1′ des Teilkreises entsprechen 8·8 Einheiten der fünften Dezimalen.

V. α.

Gefunden für a: 33°52′30″ für b: 33°51′—
33°52′— 33°51′—
33°52′— 33°51′30″

Mittel: 33°52′10″ Mittel: 33°51′10″

Gesamtmittel: 33°51′40″

$n = 1{\cdot}51617$.

β.

Als Gesamtmittel gefunden: **$n = 1{\cdot}51618$.**

Von Zeiss angegeben $n = 1{\cdot}51578$.

1′ des Teilkreises entsprechen 8·6 Einheiten der fünften Dezimalen.

Um kleine Unrichtigkeiten des Refraktometers auszugleichen, habe ich vor den Versuchen jedes Mal destilliertes Wasser untersucht, dessen anderweitig genau bestimmten Wert mit den hier ermittelten verglichen und die so gefundenen kleinen Differenzen dann bei den anderen Versuchen einfach subtrahiert resp. addiert.

Folgende Tabelle enthält die Resultate übersichtlich zusammengestellt:

	n gef.	Mittel	n von Zeiss	Differenz
I.	1·52321 1·52328	1·52325	1·52324	+ 0·00001
II.	1·58133 1·58135	1·58134	1·58130	+ 0·00004
III.	1·56391 1·56397	1·56394	1·56387	+ 0·00007
IV.	1·51864 1·51860	1·51862	1·51848	+ 0·00014
V.	1·51617 1·51618	1·51617	1·51578	+ 0·00039.

Wie die Zahlen zeigen, weichen die einzelnen Brechungsexponenten nur innerhalb einer vierten Dezimale voneinander ab, genauere Daten sind mit dem Refraktometer überhaupt nicht zu erhalten. Ebenso ist die Übereinstimmung mit den Zeissschen Zahlen bis auf No. V gut zu nennen. Auf meine Anfrage an die Fabrik, worin diese Abweichung wohl ihren Grund haben könnte, wurde mir die Antwort, dass bei schlecht gekühltem Glase oft beobachtet ist, dass nach längerer Zeit der Brechungsexponent um 3—4 Einheiten der vierten Dezimalen steigt. Somit kann diese Abweichung als genügend erklärt erachtet werden, sowie auch der Umstand, dass meine Werte sämtlich etwas grösser als die Zeissschen sind.

Es kann hiernach kein Zweifel mehr obwalten, dass die Methode mit keinem prinzipiellen Fehler behaftet ist, und die Annahme, dass Pulver und Flüssigkeit ein optisch homogenes Gemisch bilden, dessen Brechungsexponent und nicht der des festen Körpers beobachtet wird, muss in diesem Falle von der Hand gewiesen werden.

Ganz schlagend thut dies übrigens noch folgender Versuch dar. Eine Flüssigkeitsmischung von genau demselben Brechungsexponenten, wie ich ihn bei meinen Versuchen mit einem Glaspulver gefunden hatte, wurde hergestellt, nur wurde das Aceton zweckmässig durch das wenig flüchtige Toluol ersetzt. Offenbar muss, wenn ich zu der Flüssigkeit das betreffende Glaspulver setze, falls eine homogene Mischung mit andern als den Komponenten zugehörigen Eigenschaften entstehn soll, eine Änderung des Brechungsexponenten, folglich eine Verschiebung der Grenze im Fernrohr bemerkbar werden. Nichts derartiges trat ein, die Grenze blieb vollkommen bewegungslos und scharf: Flüssigkeit und Pulver hatten den gleichen Brechungsexponenten.

Nun lag noch allenfalls die Möglichkeit vor, dass selbst bei den möglichst fein geriebenen Pulvern eine gewisse Grobheit das Zustandekommen einer homogenen Lösung verhinderte, wenn auch der letzte Versuch eigentlich schon entscheidend war. Denn eine gewisse Menge ganz feinen Pulvers wird man stets annehmen können, und mit diesem hätte die homogene Mischung gebildet werden müssen. Ich schlemmte Glaspulver sowie gepulvertes Steinsalz, letzteres in Toluol, und stellte dann den eben beschriebenen Versuch mit diesen geschlemmten Pulvern an, die meiner Schätzung nach auch nicht grobkörniger als 0·01—0·03 mm im Durchmesser waren. Auch hier ergab sich das gleiche Resultat wie vorhin, irgend eine Veränderung der Grenze konnte nicht wahrgenommen werden. Zur Ausführung einer Messung wird man sich aber stets besser eines gröberen Pulvers bedienen, weil, abgesehen von der Unbequemlichkeit des Schlemmens, dabei die Erscheinungen charakteristischer auftreten und eine genaue Messung bequemer gestatten.

Nachdem ich diese Erfahrungen gemacht hatte, die auf das Vorhandensein einer optisch homogenen Mischung von Flüssigkeit und Pulver in keiner Weise hindeuteten, schien es mir von Interesse nachzusehen, ob denn bei einer spektrometrischen Untersuchung der Art, wie sie Christiansen angestellt hat, stets die von ihm beschriebene eigenartige Erscheinung auftritt. Ich schlemmte mir zu diesem Zweck Glaspulver in grösserer Menge, füllte damit etwa zur Hälfte ein schmales Hohlprisma, dessen brechender Winkel circa 30° war, und gab eine Mischung von Toluol und α-Bromnaphtalin von annähernd gleichem

Brechungsexponenten hinzu. Das Prisma wurde fast ganz damit gefüllt; um den Inhalt bequem durchschütteln zu können, wurde eine kleine Glasplatte darübergelegt. Hatte ich durch Schütteln eine ungesättigte Mischung hergestellt, und setzte ich dann das Gefäss auf den Tisch eines Spektroskops, während vor dem Spalt des Kollimatorrohres eine Natriumflamme brannte, so beobachtete ich folgendes:

Hatten Flüssigkeiten und Pulver nicht sehr nahe gleiche Brechungsexponenten, so zeigte sich gleich nach dem Umschütteln das Gesichtsfeld dunkel, bald aber erschien eine blasse Natriumlinie, die ganz durch das Gesichtsfeld ging und allmählich intensiver wurde, d. h. durch die ungesättigte Lösung ging kein Licht, nur durch die Flüssigkeit, die von der festen Substanz allmählich befreit wurde. Um das zu schnelle Auftreten der Natriumlinie zu verhindern und deutlich konstatieren zu können, dass die Linie nur von der klaren Flüssigkeit herrührt, blendete ich ein gutes Stück der oberen Prismahälfte ab. Die Natriumlinie erschien nun erst, nachdem die Flüssigkeit unterhalb der Abblendungsstelle sich geklärt hatte, und zwar ging sie sofort durchs ganze Gesichtsfeld.

Falls Flüssigkeit und Pulver nahezu gleichbrechend waren, wurde die Natriumlinie unmittelbar nach dem Umschütteln schon sichtbar, wiederum durch das ganze Gesichtsfeld gehend; fing die Flüssigkeit unterhalb der Abblendungsstelle an, sich zu klären, so wurde die Linie deutlich heller, aber eine zweite Linie habe ich niemals bemerkt. Blendete ich nach Absitzenlassen die ganze klare Flüssigkeit ab, so bekam ich Dunkelheit; durch die gesättigte Lösung erhielt ich kein Licht. Änderte ich ferner den Brechungsexponenten der Flüssigkeit, indem ich einerseits vorsichtig Bromnaphtalin, andererseits Toluol zusetzte, so änderte sich die Helligkeit der Natriumlinie der ungesättigten Lösung allmählich, bis bei zwei bestimmten Konzentrationen die Linie kaum noch wahrnehmbar war. Die von mir beobachteten spektrometrischen Erscheinungen sind also den refraktometrischen ganz analog und leicht zu deuten: für die Annahme einer homogenen Mischung ist kein Grund vorhanden; hat das Pulver in der ungesättigten Lösung einen von der Flüssigkeit noch ziemlich verschiedenen Brechungsexponenten, so wird kein Licht hindurchgelassen, sondern alles zerstreut. Erst von zwei bestimmten Punkten an — je nachdem ich von einer stärker oder schwächer brechenden Flüssigkeit ausgehe — kam etwas Licht hindurch.

Das Maximum wird natürlich hindurchgehn, wenn Flüssigkeit und Pulver genau gleiches Brechungsverhältnis haben. Man könnte somit

auf diese Weise auch den Brechungsexponenten optisch isotroper Körper bestimmen, nur ungleich umständlicher und ungenauer. Dass die gesättigte Lösung kein Licht durchliess, beruhte wohl darauf, dass die Schicht zu dick und die Glaspartikelchen nicht ganz klar waren. Ausserdem bemühte ich mich auch nicht darum, der Flüssigkeit genau den gleichen Brechungsexponenten wie dem Pulver zu geben, bei welchem Punkte ich am ehesten auch durch die gesättigte Lösung die Natriumlinie wahrzunehmen hoffen konnte, denn worauf es mir ankam, hatte ich ja gesehen: die Natriumlinie der ungesättigten Lösung wurde beim Klarwerden der Flüssigkeit nur heller, eine Verschiebung derselben oder das Auftreten einer zweiten Natriumlinie an einer andern Stelle konnte nicht bemerkt werden.

Es muss also geschlossen werden, dass die von Christiansen beobachteten Erscheinungen nicht die einzigen sind, die eintreten können, und dass nur unter ganz besonderen von ihm nicht näher bezeichneten Umständen Gemische von Pulver und Flüssigkeit sich optisch wie Gemische von Alkohol und Wasser verhalten; ich habe wie gesagt bei meinen Versuchen keine Anhaltspunkte dafür finden können. Dass die Verhältnisse bei Christiansens Versuchen höchst eigenartig gewesen sein müssen, erhellt daraus, dass er zwei Linien beobachtet, die sich nicht ganz (Fig. 3) durch das Gesichtsfeld ziehn und von denen die untere von der Brechung in der untern Hälfte des Prismas, der gesättigten Lösung, die obere von der in der oberen Hälfte befindlichen klaren Flüssigkeit herrührt. Ich konnte stets, wenn das Licht auch nur durch einen ganz schmalen Teil des Prismas ging, wie vorhin betont, nur eine Linie wahrnehmen, die sich ganz durch das Gesichtsfeld zog, wie das ja nach den optischen Grundgesetzen natürlich ist. Und ich muss gestehen, ich kann mir von der von Christiansen beobachteten Erscheinung keine Erklärung geben. Nun, es ist zu hoffen, dass hier noch anderweitige Untersuchungen Aufklärung schaffen werden; für mich handelte es sich wesentlich darum, zu zeigen, dass bei meiner Methode Komplikationen, wie man sie nach Christiansens Versuchen annehmen konnte, nicht vorliegen.

Bisher sind nur amorphe oder regulär krystallisierende Stoffe untersucht worden; es muss sich jedoch mittelst dieser Methode auch der Brechungsexponent für den ordentlichen Strahl optisch einaxiger Körper bestimmen lassen, die ja in Bezug auf diesen optisch homogen sind. Eine Lösung von Ferrocyankalium wurde der Krystallisation unterworfen und einige grössere mässig klare Krystalle gepulvert und zum Versuche verwendet. Es traten die oben beschriebenen Erscheinungen

ein, nur war die hellere Seite des Gesichtsfeldes lichtschwächer als vorhin, was natürlich ist, da nur die Hälfte des auffallenden Lichtes als ordentlicher Strahl ins Gesichtsfeld gelangt; die andere Hälfte, die als ausserordentlicher Strahl das Krystallpulver durchsetzt, wird, da sein Brechungsexponent je nach der Lage des einzelnen Teilchens sich ändert, zerstreut. Es wurde für den ordentlichen Strahl in zwei Versuchen jedes Mal der Wert $n = 1{\cdot}5754$ bei Zimmertemperatur ermittelt. Frühere Versuche hatten $n = 1{\cdot}5752$ ergeben.

Zur Ermittelung von Brechungsexponenten für den ausserordentlichen Strahl sowie von Brechungsexponenten optisch zweiaxiger Körper ist die Methode in dieser Form nicht anwendbar.

Was die merkwürdige Erscheinung, das Auftreten des schmalen hellen Streifens und der zarten dunkeln Linie, anlangt, so möchte ich daran erinnern, dass Ch. Soret neuerdings auf ähnliche optische Phänomene hingewiesen hat. In einer Abhandlung „Über einige Erscheinungen bei totaler Reflexion, welche von einer Veränderung der Oberfläche herzurühren scheinen“[1]), beschreibt er einige solcher Anomalien: dicht an der scharf sichtbaren Grenze im Gebiet der Totalreflexion treten z. B. bei Na_2CO_3 zwei feine schwarze Streifen auf. Eine Erklärung der Erscheinungen vermochte nicht gegeben zu werden.

Herrn Professor W. König, dem ich die betreffenden Phänomene zeigte, verdanke ich folgende Erklärung: „Die beobachtete Erscheinung dürfte sich wohl aus der Totalreflexion erklären, die an den Pulverteilchen eintreten muss, sobald die umgebende Flüssigkeit einen stärkeren Brechungsexponenten als das Pulver hat. Das auffallende Licht wird an den ganz ungleichförmig gestalteten Pulverteilchen nach allen Richtungen reflektiert, solange das Pulver und die Flüssigkeit verschiedene Brechungsexponenten haben. Ist der Brechungsexponent der Flüssigkeit grösser als der des Pulvers, so wird diese Reflexion für einen grösseren Bereich der Richtungen eine totale sein. Das von den Pulverteilchen nach unten reflektierte Licht fällt auf die Prismenfläche und gelangt durch das Prisma hindurch in das Beobachtungsfernrohr. Diese Strahlen fallen natürlich in denjenigen Teil des Gesichtsfeldes, der von den durch die Flüssigkeit gehenden Strahlen sowieso erhellt wird. Findet an den Pulverteilchen totale Reflexion statt, so werden alle am Pulver reflektierten Strahlen von streifender Incidenz an bis zu dem betreffenden Grenzwinkel hell erscheinen. Es wird sich daher im Gesichtsfelde an der Grenze zwischen hell und dunkel eine Schicht grösserer Inten-

---

[1]) Arch. de Genève **26**, 541—548; Ref. in Beiblättern zu Wied. Ann. **16**, 284.

sität in den hellen Teil hinein bis zu einer zweiten scharfen Grenze erstrecken, und erst von dieser an die Intensität die gewöhnliche ohne Pulver wahrnehmbare sein. Diese helle Schicht tritt auf, sobald der Brechungsexponent der Flüssigkeit bei allmählichem Zusatz des stärker brechenden Mittels grösser als der des Pulvers geworden ist. Ist der Unterschied sehr klein, so liegt die zweite Grenze dicht an der ersten, und letztere erscheint als eine intensiv helle Linie. Vermehrt sich der Unterschied, so erweitert sich jene Schicht, aber die Erscheinung wird schnell verwaschen, weil bei grösseren Differenzen der Brechungsexponenten das Licht die Mischung von Pulver und Flüssigkeit überhaupt nicht mehr auf grösseren Strecken zu durchsetzen vermag."

Schliesslich möchte ich noch die Brechungsexponenten zweier Körper mitteilen, die nach dieser Richtung hin noch nicht untersucht worden sind. Es sind dies Rubidiumalaun $RbAl(SO_4)_2 + 12$ aq und Rubidiumeisenalaun $RbFe(SO_4)_2 + 12$ aq. Herr Dr. Erdmann aus Halle hatte die Freundlichkeit, mir Proben davon zu überlassen. Trotzdem die Krystalle nicht klar waren, liessen sich die Bestimmungen gut ausführen. Es wurde gefunden:

$RbAl(SO_4)_2 + 12$ aq		$RbFe(SO_4)_2 + 12$ aq	
I	$n = 1{\cdot}45657$ bei 20°	I	$n = 1{\cdot}48232$ bei 22°
II	$n = 1{\cdot}45639$ „ 23°	II	$n = 1{\cdot}48217$ „ 21°
Mittel:	1·45648 bei 20—23°	Mittel:	1·48225 bei 21—22°

Die Brechungsexponenten der entsprechenden Kaliumverbindungen sind

$KAl(SO_4)_2 + 12$ aq $n = 1{\cdot}45632$ (bei 15—18° nach eigener Messung)

und

$KFe(SO_4)_2 + 12$ aq $n = 1{\cdot}4817$ (bei 5—6°),

also nur um ein ganz geringes niedriger. Das Ergebnis ladet zu weiteren Vergleichen ein, die auch vorgenommen werden sollen [1]).

Die praktische Anwendbarkeit vorstehend beschriebener Methode ist mit der Ermittelung von Brechungsexponenten bisher noch nicht untersuchter optisch isotroper Krystalle nicht erschöpft; sie dürfte auch für optische Werkstätten, wenn es sich darum handelt, an wenig Material

[1]) Wie ich nachträglich finde, sind die entsprechenden Messungen und Vergleiche bereits von Soret ausgeführt worden. (Arch. de Genève (3) **10,** 300; **12,** 553; C. r. **101,** 156; Ref. in Beibl. **8,** 374; **9,** 115; **10,** 695.) Soret giebt für den Rubidiumalaun $n_D = 1{\cdot}45651$ und $1{\cdot}45660$ und für den Rubidiumeisenalaun $n_D = 1{\cdot}48234$ an. Die Zahlen stimmen mit obigen vortrefflich.

bequem und genau den Brechungsexponenten irgend einer Glassorte zu bestimmen, mit Nutzen zu verwenden sein. Desgleichen dürfte sie, nachdem erst nähere Daten über die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der chemischen Zusammensetzung gesammelt sind, die umständliche chemische Analyse des Glases in gewissem Umfange zu ersetzen im stande sein.

Leipzig, physik.-chem. Laboratorium, Mitte Juli 1892.

Über graphochemisches Rechnen.

Von

E. Nickel in Berlin.

Teil I: Anwendung auf die Kalknatrongläser.

(**Mit 1 Textfigur.**)

In der Mitteilung „Zur Graphochemie des Glases"[1]) habe ich das „graphische" Verfahren dazu benutzt, um die Beziehungen der verschiedenen Glassorten zur Anschauung zu bringen. Dasselbe Verfahren lässt sich auch, so weit es sich nicht um gemischte Gläser handelt, dazu anwenden, um den Zusammenhang zwischen der prozentischen und der atommässigen Zusammensetzung des Glases zur Anschauung zu bringen und eine aus der anderen „graphisch" zu berechnen. Zur Erläuterung des Verfahrens mögen die Kalknatrongläser dienen, die für die Fensterglas- und Spiegelglasfabrikation die Grundlage bilden. Die Kalknatrongläser lassen sich unterordnen unter die allgemeinere Formel

$$m Na_2O + n CaO + p SiO_2.$$

Auch für die prozentischen Angaben über die Zusammensetzung wird dieser Ausdruck zu Grunde gelegt. Deshalb müssen wir ihn auch für die folgende Betrachtung zum Ausgangspunkt wählen, wenngleich an Stelle von p das „Sauerstoffverhältnis" grundsätzlich den Vorzug verdient. Der allgemeine Ausdruck der prozentischen Zusammensetzung eines Kalknatronglases sei:

$x\,^0/_0$ Natron, $y\,^0/_0$ Kalk, $z\,^0/_0$ Kieselsäure.

Dann ist bei Verwendung abgerundeter Atomgewichtszahlen

$$m \,.\, 62 : n \,.\, 56 : p \,.\, 60 = x : y : z. \qquad \text{(I)}$$

Für diese Gleichungen kommt es nur auf das Verhältnis von m, n und p an, nicht auf ihre absoluten Werte. Darum können wir, dem Vorgange von Weber folgend, $n = 1$ setzen und erhalten dann aus (I) die Doppelgleichung:

$$\frac{m \,.\, 62}{x} = \frac{56}{y} = \frac{p \,.\, 60}{z}\,. \qquad \text{(II)}$$

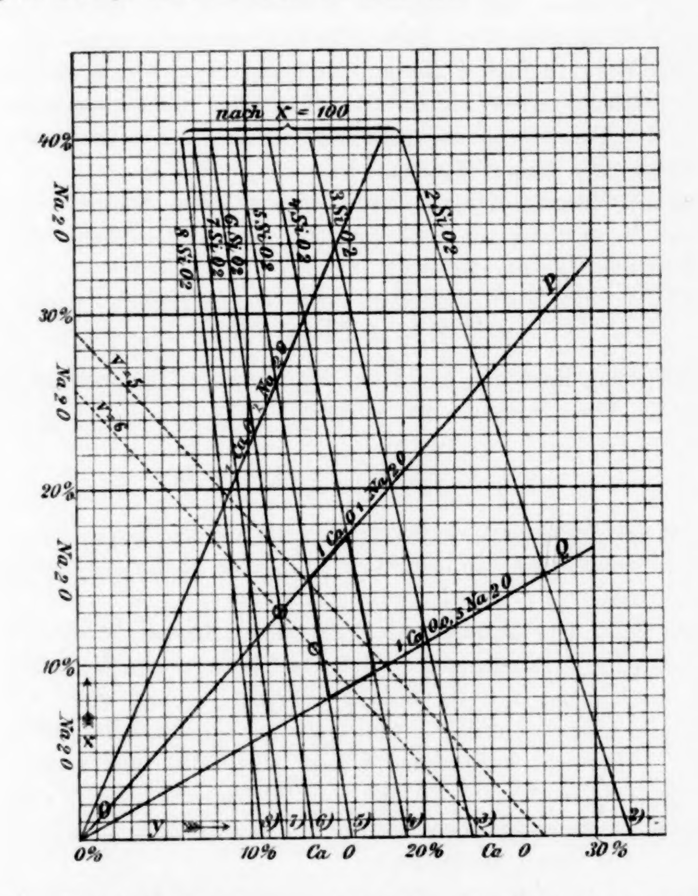
---

[1]) Diese Zeitschrift **9**, 709—721. Die dortigen Litteraturhinweise sind auch hierfür ausreichend.

Es gilt dann ferner noch die Gleichung

$$x + y + z = 100. \tag{III}$$

Auf die räumliche Deutung dieser Gleichungen einzugehen, ist nicht notwendig. Es genügt für die graphische Darstellung vollständig die Betrachtung auf die Werte x und y zu beschränken, denn der Wert z ergiebt sich ja stets als Rest von Hundert.



Die einfachste Beziehung zwischen den Veränderlichen x und y ergiebt sich aus (II). Es ist

$$\frac{x}{y} = \frac{31\,m}{28}. \tag{IV}$$

Setzen wir für m der Reihe nach etwa 0·5, ... 1, ... 2, ..., so bekommen wir ein Strahlenbüschel, das vom Eckpunkt (Nullpunkt) des

graphischen Feldes ausstrahlt. Jeder dieser Strahlen ist gleichsam der „geometrische Ort“ für alle Kalknatrongläser, die einen bestimmten Basalquotienten haben.

Auch für die Gläser mit . . . 1, . . . 2, . . . 3, . . . 4, ... SiO_2 ergiebt sich, wie gleich nachgewiesen werden soll, ein Strahlensystem, das aber durch das erstere quer hindurchläuft. Durch die Schnittpunkte der beiden Systeme sind mithin die in Rede stehenden Gläser der atomistischen Zusammensetzung nach eindeutig bestimmt, während die zugehörigen Werte x und y die entsprechende prozentische Zusammensetzung ergeben. Es ist damit das Prinzip der graphochemischen Ermittlung der Formel aus der prozentischen Zusammensetzung und der Prozente aus der Formel bestimmt ausgesprochen.

Um die Gleichung für das zweite Strahlensystem abzuleiten, schaffen wir durch Vermittlung von Gleichung (II) aus der Gleichung (III) den Wert z heraus. Es ergiebt sich

$$x + y + \frac{15}{14} py = 100.$$

Diese Gleichung lässt sich leicht auf die Form der Parametergleichung der geraden Linie bringen. Es ist dann

$$\frac{x}{100} + \frac{y}{1400:(14+15p)} = 1.$$

Der Wert des Parameters, des Axenabschnitts auf der X-Axe, ist $= 100$, und er ist unabhängig von dem Wert p, d. h. er ist für alle Werte von p gleich gross.

Um nicht dem graphischen Felde eine nutzlose Ausdehnung zu geben, sind in der Zeichnung die letzteren Beziehungen nicht in ihrer ganzen Ausdehnung zur Darstellung gebracht. Selbst wenn wir die schlechten Kalknatrongläser hinzunehmen, so lässt sich das Gebiet der wirklich in Betracht kommenden Gläser nach oben und rechts etwa durch die Gleichungen $x = 20$ und $y = 20$ begrenzen. — Wollen wir auch noch die Schmelzproben von Schott hinzuziehen, so müssen wir das Feld etwas weiter ausdehnen.

Wenn wir nun das oben erhaltene graphische Schema auf die technischen Kalknatrongläser anwenden, so macht sich der Umstand störend bemerkbar, dass dieselben meist einen gewissen Prozentsatz von Thonerde enthalten. Dieselbe stammt teils aus den unreinen Rohstoffen, teils wohl auch aus dem Material der „Glashäfen“. Sowie jedoch der Thonerdegehalt unbedeutend ist, lässt sich das graphische Schema sehr gut anwenden. Im anderen Falle begeht man einen kleinen Fehler, der

übrigens auch bei dem gewöhnlichen Verfahren der Berechnung durchaus nicht immer vermieden wird.

Das Gebiet der guten Kalknatrongläser lässt sich auf Grund der Weberschen Untersuchungen genauer bestimmen. Es stellt sich dar als ein Trapezoid zwischen den Linien OP und OQ. Es ist etwas flacher als das Trapezoid, welches unter Benutzung der im graphischen Schema ausgeführten Linien durch stärkere Umgrenzung hervorgehoben ist. Die Weberschen Werte für gute Kalknatrongläser schwanken nämlich für m in den Grenzen 0·6—0·9, für p dagegen in den Grenzen 4·0 bis 5·3. Zum Vergleich sind dann auch noch auf der Linie $v = 6$ durch zwei Kreise die beiden Punkte derjenigen Glassorten hervorgehoben, zwischen denen nach Benrath die Zusammensetzung eines guten Glases schwanken dürfte. Wegen des Näheren verweise ich auf meine schon erwähnte Mitteilung.

Es bliebe noch zu untersuchen, wie das „Sauerstoffverhältnis" v zu den prozentischen Werten der Basen graphisch zu beziehen ist. Es ist, wenn $n = 1$ gesetzt wird,

$$v = \frac{2p}{m+1}. \tag{V}$$

Mit Hilfe von (II) ergiebt sich

$$v = \frac{28 \times 31 \times z}{15(31y + 28x)}. \tag{VI}$$

Durch Vermittlung von (III) lässt sich die letzte Gleichung nach mehreren Umformungen schliesslich überführen in:

$$\frac{x(31 + 15v)}{3100} + \frac{y(28 + 15v)}{2800} = 1. \tag{VII}$$

Setzen wir für v der Reihe nach die in Betracht kommenden Werte ein, so erhalten wir ein System von Linien, welches in dem graphischen Schema nur durch zwei Linien angedeutet, die sich auf die beiden häufigsten Fälle, dass $v = 6$ oder $= 5$ ist, beziehen, und die der besseren Übersicht wegen punktiert gezeichnet sind.

Will man das hier entwickelte Schema zur genaueren graphischen Auswertung der Formeln oder zur genaueren Auswertung der Prozente aus den Formeln benutzen, so muss man zunächst natürlich das Schema in viel grösserem Massstabe ausführen, was mit Hilfe der im Handel befindlichen, mit quadratischen Netzen versehenen Papiere leicht zu erreichen ist. Ausserdem muss man auch noch das Strahlensystem dichter ausführen, bis es die gewünschte Genauigkeit ermöglicht.

Über graphochemisches Rechnen.

Von

E. Nickel in Berlin.

Teil II: **Zur Graphochemie des Schiesspulvers.**

(Mit 1 Textfigur.)

Eine besonders interessante Anwendung findet das graphochemische Verfahren beim Schiesspulver. Es ist das Verdienst von Heinrich Debus, das Verfahren dort zuerst angewandt zu haben (Liebigs Annalen **213**, 15—65, 1882). Er hat gezeigt, dass die Umsetzungsgleichung für das Schiesspulver nicht mit bestimmten Zahlen geschrieben werden darf, sondern algebraisch geschrieben werden muss. Nach Debus schreiben wir dieselbe, indem wir eine sauerstofffreie und wasserstofffreie Kohle der Berechnung zu Grunde legen, in folgender Weise (Lieb. Ann. **265**, 264):

$$\left.\begin{aligned} mKNO_3 + nC + pS = tK_2CO_3 &+ wCO_2 \\ + uK_2SO_4 &+ qCO \\ + vK_2S_2 &+ {}^1/_2 mN_2. \end{aligned}\right\} \qquad (I)$$

Wenn wir aus der allgemeinen Gleichung nun für jeden Grundstoff die besondere Gleichung aufstellen, so sehen wir, dass der Stickstoff gleichsam aus der Rechnung herausfällt. Es bleiben dann noch vier Grundstoffe K, O, C und S, denen auf der rechten Seite der Gleichung fünf Verbindungen gegenüberstehen. Wenn aber die Quantitätsverhältnisse der Umsetzung, d. h. die Werte: t, u, v . . . . aus den Quantitätsverhältnissen der Beschickung (m, n, p) und aus der Qualität des chemischen Vorgangs eindeutig bestimmt sein sollen, so muss die Anzahl der entstehenden Verbindungen gleich sein der Anzahl der beteiligten Grundstoffe, wie ich in der Mitteilung „Zur Theorie der chemischen Umsetzungsgleichungen" in dieser Zeitschr. (**8**, 682) gezeigt habe.

Um dies zu erreichen, können wir mit Debus ohne wesentlichen Fehler die Quantität q des Kohlenoxyds gleich Null setzen. Wir haben dann für die Quantitätsfaktoren der entstehenden Verbindungen die

allgemeinen Ausdrücke

$$t = f'(m, n, p),\quad u = f''(m, n, p),\quad v = f'''(m, n, p)\quad w = f''''(m, n, p).$$

Der Spielraum, in dem die Zusammensetzung des Schiesspulvers schwanken darf, wird nunmehr bestimmt durch die drei Grenzfälle, dass t bezw. u, bezw. $v = 0$ wird. Die Gleichungen, welche die Grenzfallbedingungen darstellen, sind homogene lineare Gleichungen von der Form

$$am + bn + cp = 0. \tag{II}$$

Es lässt sich jetzt leicht in allgemeiner Weise zeigen, dass auch bei Anwendung des prozentischen Massstabes die Grenzfallbedingungen durch Gleichungen vom ersten Grade dargestellt werden. Die Werte a, b und c sind durch die Natur der Umsetzungsgleichung bestimmt. Dagegen geben uns m, n und p die Anzahl der Moleküle bezw. Atome der Ausgangssubstanzen S', S'' und S'''; in dem Beispiel KNO_3, C und S. Ihre Molekular- bezw. Atomgewichte seien: d, e und f, ihre prozentischen Werte seien entsprechend x, y und z; dann gilt die Gleichung

$$md : ne : pf = x : y : z. \tag{III}$$

Unter Verwendung einer Hilfsunbekannten h schreiben wir die Gleichung (III) in der Form:

$$\frac{md}{x} = \frac{ne}{y} = \frac{pf}{z} = h. \tag{IV}$$

Dann ist

$$m = \frac{hx}{d},\qquad n = \frac{hy}{e},\qquad p = \frac{hz}{f}. \tag{V}$$

Diese Werte setzen wir in (II) ein und dividieren gleichzeitig, weil alle Glieder den Wert h enthalten, durch ebendenselben. Wir erhalten:

$$\frac{ax}{d} + \frac{by}{e} + \frac{cz}{f} = 0. \tag{VI}$$

Es ergiebt sich also als Grenzfallbedingung auch bei Verwendung des prozentischen Massstabes eine lineare Gleichung, eine Gleichung vom ersten Grade.

Auf die räumliche Bedeutung dieser Gleichung einzugehen, ist nicht nötig. Die Nebengleichung

$$x + y + z = 100 \tag{VII}$$

gestattet uns, eine der Variablen x, y, z herauszuschaffen. Durch die entsprechende Einsetzung verliert natürlich die Gleichung (VI) ihren homogenen Charakter, bleibt aber linear. Für die graphische Dar-

stellung des Spielraums der Zusammensetzung ist das wesentlich, denn es ist leichter, gerade Linien zu handhaben, als Kurven.

Nach diesem allgemeinen Nachweis können wir die Umwandlung des Spielraums aus dem von Debus befolgten Massstab in den prozentischen Massstab leicht bewerkstelligen. Debus setzt in der Gleichung (I), da es ja nicht auf die absoluten Werte von m, n und p ankommt, sondern nur auf ihre Verhältnisse, den Wert m konstant $= 16$. Es bleiben dann nur zwei Veränderliche n und p, deren Beziehungen sich in einer Ebene darstellen lassen. Debus erhält so als theoretischen Spielraum für die Zusammensetzung des Schiesspulvers ein Dreieck DCB, dessen Eckpunkte folgende Koordinaten haben:

n	20	24	8
p	0	16	8.

Diese Werte müssen wir einfach in prozentischen Massstab umrechnen. Es entsteht dann die Frage, welches Paar von den drei prozentischen Werten x, y, z für die graphische Darstellung auszuwählen ist. Da ist es nun am besten, die Prozente Salpeter und Schwefel graphisch zur Darstellung zu bringen. Es lässt sich dann in demselben graphischen Felde auch darstellen, wie sich der theoretische Spielraum der Zusammensetzung, wie sich das Dreieck DCB verschiebt, wenn wir statt des reinen Kohlenstoffs eine Kohle beispielsweise von 80% C. der Berechnung zu Grunde legen. Ich habe das bereits in der Chemiker-Zeitung (**16**, 907; 1892) ausgeführt und will deshalb hier nicht mehr darauf eingehen.

Statt der vorhin erwähnten direkten Berechnung der Eckpunkte des Spielraums können wir auch noch in ganz anderer Weise vorgehen. Setzen wir in die Gleichung (IV) an Stelle von d, e, f die entsprechenden Molekular- bezw. Atomgewichte 101, 12 und 32, sowie mit Debus den Wert $m = 16$, so erhalten wir aus der Gleichung (IV) als Beziehung zwischen x und z die Gleichung:

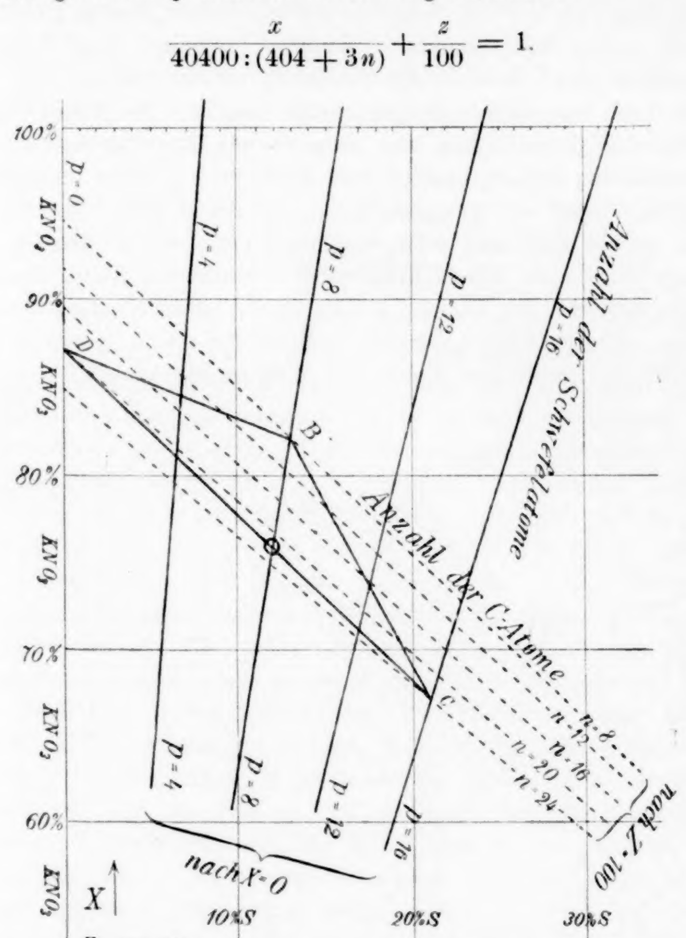
$$\frac{x}{z} = \frac{101}{2p}.$$

Setzen wir hierin der Reihe nach $p = \ldots 4, \ldots 8, \ldots 12, \ldots 16$, so bekommen wir ein Strahlensystem, dessen Scheitel im Nullpunkte des graphischen Feldes liegt. In der Figur ist nur der obere Teil dargestellt.

Auch für die Pulversorten mit ... 8, ... 12, ... 16, ... 20, ... 24 ... Kohlenstoffatomen ergiebt sich ein Strahlensystem, dessen Scheitel jedoch um 100 Einheiten rechts vom Nullpunkt des graphischen

Feldes liegt. In der Zeichnung ist auch hier nur der obere Teil wiedergegeben. Die Strahlen sind der besseren Übersicht wegen in unterbrochenen Strichen ausgeführt. Es mag hier genügen, einfach die Endgleichung der entsprechenden Berechnung anzuführen:

$$\frac{x}{40400:(404+3n)}+\frac{z}{100}=1.$$



Die Eckpunkte des theoretischen Spielraums der Zusammensetzung sind jetzt bestimmt durch die Schnittpunkte der entsprechenden Strahlen. So liegt der Punkt B auf dem Strahl für $n=8$ und auf dem für $p=8$.

Nicht alle Pulversorten, deren graphischer Ort im Banne des Dreiecks liegt, sind gleich gut. Debus hat durch eine genauere Betrachtung über den Gasraum und die Wärmeentwicklung der Zersetz-

ungsprodukte des Schiesspulvers gezeigt, dass es ein Pulver mit grösster Leistungsfähigkeit giebt. Es entspricht dem Punkte C. Man kann jedoch, da ein hoher Schwefelgehalt leicht auf die Metallwandung des geschossführenden Raumes ungünstig einwirkt, ohne wesentliche Einbusse an Kraft zurückgehen auf ein Pulver, dessen graphischer Ort liegt in dem Schnittpunkte der Linie DC mit dem Strahl für $y = 8$. Er ist durch einen Kreis in der Zeichnung hervorgehoben.

Dass das hier angewandte graphische Verfahren den Zusammenhang zwischen der prozentischen und atomistischen Zusammensetzung klar zur Anschauung bringt, braucht hier nicht mehr genauer durchgeführt zu werden. Auch die graphochemische Berechnung eines Schiesspulvers ergiebt sich nach dem vorstehenden von selbst. Bei der Verwendung einer nicht reinen Kohlenstoff vorstellenden Kohle verschiebt sich, wie bemerkt, das Dreieck BCD, ebenso natürlich auch das Doppelsystem der zugehörigen Strahlen. Diese Fälle sind jedoch je nach der Natur der verwandten Kohle besonders zu behandeln.

Über die Umwandlung chemischer Energie in elektrische.

Von

Dr. Lash Miller.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Energie, die beim Verlauf einer chemischen Reaktion frei gemacht wird, kann im allgemeinen als Wärme in dem Kalorimeter gemessen werden; unter Umständen aber kann sie, wenigstens teilweise, als elektrische Energie, Volumenergie etc. erscheinen. Welcher Bruchteil der chemischen Energie als elektrische gewonnen werden kann, ist eine Frage, die wegen ihrer technischen wie theoretischen Bedeutung die Aufmerksamkeit der Forscher seit langem auf sich gezogen hat.

Zuerst Helmholtz, bald nachher Sir W. Thomsen haben die Ansicht aufgestellt, es sei möglich, mittelst passender Einrichtungen die gesamte Energie einer chemischen Reaktion in der Form von Elektrizität zu erhalten: in der That gelingt dies im Falle des von dem letzterem untersuchten Daniellschen Elements und der diesem analogen Ketten, fast vollständig. Dagegen haben die von Braun in grossem Umfange angestellten Untersuchungen gezeigt, dass das Verhältnis zwischen der insgesamt gelieferten Energie und dem Teil, welcher als Elektrizität zu erhalten ist, sehr von Fall zu Fall wechselt. Bald wird eine Menge elektrische Energie gewonnen, die der im ganzen freigemachten (durch die Reaktionswärme gemessenen) chemischen Energie entspricht, bald weniger, in einigen Fällen auch mehr.

Die Anhänger der sogenanten Thomsonschen Theorie waren geneigt diese Abweichungen zwischen den Thatsachen und ihren Anschauungen auf „Nebenreaktionen“ zurückzuführen; durch eine theoretische Untersuchung von W. Gibbs[1]) wurde aber endgültig festgestellt, dass es Fälle giebt, wo es von vornherein unmöglich ist, mehr als einen bestimmten, unter Umständen auch berechenbaren, Bruchteil der Reak-

[1]) Trans. Connecticut Academy, **3**, 513.

tionsenergie als elektrische zu erhalten. Kann man nämlich die chemische Reaktion, die in der Kette verlaufend einen Strom liefert, durch blosse Wärmezugabe von irgend einer endlichen Temperatur rückgängig machen (wie es bei der Groveschen Gasbatterie der Fall ist), und wäre es nachher möglich diese Reaktionsenergie vollständig in Elektrizität zu verwandeln, so hätte man eine Einrichtung gefunden, mittelst welcher Wärme vollständig in Arbeit übergeführt werden könnte, was dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik widerspricht.

In derselben Abhandlung wurde auch zum erstenmal die Formel abgeleitet, welche für den allgemeinen Fall, dass eine Kette gleichzeitig elektrische Energie und Wärme abgiebt, die Änderungen der quantitativen Beziehungen zwischen diesen beiden Energiearten bei veränderlicher Temperatur darstellt. Zu demselben Resultat sind später auf verschiedenem Wege v. Helmholtz, Moutier, Duhem gelangt, und endlich ist durch die experimentellen Untersuchungen von Czapski, Jahn, Gockel u. a. der Ausdruck $\frac{dp}{dT} = \frac{q}{Te}$ zum Rang einer wissenschaftlichen Thatsache erhoben worden. Nur noch in dem besonderen Fall, dass die Kette beim Schmelzpunkt einer ihrer Elektroden arbeitet, sträuben sich manche Chemiker die Anschauungen der alten Thomsonschen Theorie zu verlassen: wäre nämlich die elektromotorische Kraft eines Elements der Wärmetönung der darin sich abspielenden chemischen Reaktionen unter allen Umständen proportional, so würde eine Reihe von Messungen bei verschiedener Temperatur einen der latenten Schmelzwärme entsprechenden Sprung in der Spannung bei diesem Punkt ergeben müssen. Dass ein solcher auch in der That stattfinde, haben u. a. Gore[1]) und Regnauld[2]) ausdrücklich behauptet, letzterer will sogar mittelst einer Zelle aus festem und flüssigem Gallium in Galliumsulfat experimentelle Beweise für die Existenz einer derartigen Differenz gefunden haben.

Und doch ist es klar, dass die elektromotorische Kraft irgend einer reversiblen galvanischen Säule beim Schmelzpunkt einer ihrer Elektroden von dem Aggregatzustande der letzteren, insofern als beim Flüssigwerden keine Änderung der chemischen Beschaffenheit ihrer Oberfläche eintritt, unabhängig sein muss.

Um die Richtigkeit dieser Behauptung einzusehen, denke man sich ein galvanisches Element aus einem Metall in einem passenden Elektrolyten beim Schmelzpunkt T des ersteren so zusammengestellt, dass eine Elektrode fest, die andere flüssig ist. Falls nun eine Potentialdifferenz

---

[1]) Gore, Phil. Mag. (5) **32**, 27. 1891.

[2]) Regnauld, C. r. **86**, 1457. 1878.

stattfindet, wird beim Stromschlusse das Metall an der einen Elektrode aufgelöst, an der anderen niedergeschlagen werden; nach der Ansicht von Regnauld und Gore müsste die flüssige Elektrode sich auflösen und die feste sich vermehren. Nun kann man das Metall der festen Elektrode durch Wärmezufuhr bei der konstanten Temperatur T wieder zum Schmelzen bringen und mit der flüssigen vereinigen, und so den Vorgang beliebig lange unterhalten.

Da man mittelst des Stromes zwischen beiden Elektroden z. B. eine kleine elektrodynamische Maschine treiben könnte, wäre es auf diese Weise möglich, aus Wärme bei der konstanten Temperatur T beliebige Mengen Arbeit zu erhalten. Oder schliesst man das Element durch einen kurzen Draht von grossem Widerstande, so würde der Strom denselben erhitzen, und man könnte Wärme von niederer Temperatur von selbst in solche von höherer Temperatur verwandeln. Beides widerspricht dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik.

Es ist leicht einzusehen, dass der hier an einem Beispiel durchgeführte Beweis allgemein gültig ist; es ist dieser Satz nämlich nur ein spezieller Fall des allgemeinen Prinzips, wonach zwei Systeme, die mit einem dritten im Gleichgewicht sind, es auch untereinander sein müssen, und wie in allen anderen derartigen Fällen läuft der Beweis auf die erfahrungsgemässe Unmöglichkeit des Bestehens eines „Perpetuum mobile zweiter Art“[1]) hinaus, d. h. einer Anordnung, bei welcher sich im Gleichgewicht befindliche Energie ohne äusseren Anlass in Bewegung setzt und, ohne dass ihre Menge geändert wird, sich darin erhält.

Wir sind aber imstande, nicht nur die Existenz eines Sprungs der elektromotorischen Kraft der Kette bei dem Schmelzpunkt einer Elektrode von vornherein als unmöglich zu behaupten, sondern wir können mit Hilfe der schon besprochenen Formel von Gibbs und v. Helmholtz die Änderung präzisieren, welche die Kurve erfahren muss, die den Verlauf der Spannung bei wechselnder Temperatur darstellt.

In irgend einem Punkt ist die Richtung dieser Kurve durch $\frac{dp}{dt}$ gegeben, welche der eben erwähnten Formel zufolge gleich $\frac{Q}{Te}$ zu setzen ist (wo p die Spannung, T die absolute Temperatur und Q die Wärmemenge bedeutet, welche zugeführt werden muss, um die Temperatur während des Durchgangs der Elektrizitätsmenge e konstant auf T zu erhalten).

---

[1]) Ostwald, Sitzungsber. d. sächs. Ges. d. Wiss. 1892, 215. Diese Zeitschr. **10,** 266. 1892.

Beim Schmelzpunkt aber tritt eine plötzliche Änderung der Reaktionswärme um die Schmelzwärme X ein, welche eine ebensolche von Q und dementsprechend von $\frac{dp}{dt}$ bedingt, weil, wie eben festgestellt, die Spannung ihrerseits keinen Sprung erfahren darf. Es muss mit anderen Worten bei der Schmelztemperatur ein „Knick" in dem Verlauf der p-T-Kurve vorhanden sein, dessen Grösse von Q, X und der absoluten Temperatur T abhängig ist.

Um für die Erledigung dieser in theoretischer Hinsicht schon so vollkommen beantworteten Frage auch experimentelle Belege bringen zu können, hat Herr Prof. W. Ostwald mich dazu veranlasst, Messungen der elektrischen Kraft einiger Ketten bei verschiedenen Temperaturen durch den Schmelzpunkt der Elektroden hindurch anzustellen. Hierdurch konnte weiterhin eine experimentelle Entscheidung über die Haltbarkeit der vorerwähnten Thomsonschen Theorie beigebracht werden.

Derartige Versuche sind allerdings schon von Raoult[1]) angestellt worden; in einer vorläufigen Notiz in den Comptes Rendus teilt derselbe mit, er habe mit Elementen aus Zinn, Blei und Wismut in Phosphorsäure u. a. Messungen vorgenommen, die die erwarteten Ergebnisse geliefert haben. Doch scheint eine ausführliche Abhandlung, welche die Einzelheiten jener Messungen enthält, nicht veröffentlicht worden zu sein.

Die Versuchsanordnung bei der vorliegenden Untersuchung war die folgende:

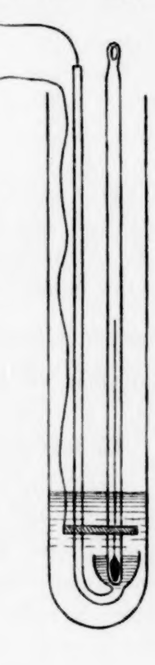
In einem grösseren Probierröhrchen (siehe S. 463), wurde eine Kette gebildet aus einem passenden Elektrolyten und zwei Metallen, von denen eines bei der zu erreichenden Versuchstemperatur schmelzbar war; um durch den Schmelzpunkt des letzteren die Spannung bequem verfolgen zu können, wurde es in einem trichterförmig erweiterten und nach oben gebogenen Glasrohr geschmolzen und mittelst eines durch den kapillaren Stiel des Rohrs hindurchgehenden Platindrahtes mit dem Elektrometer in Verbindung gesetzt. Das Gefäss eines Thermometers wurde direkt in das geschmolzene Metall eingetaucht, die zweite Elektrode möglichst nahe angebracht und das Probierrohr samt Inhalt in einem passenden Heiz- resp. Kühlbade aufgestellt.

Der Potentialunterschied wurde nach der Kompensationsmethode gemessen; als elektrisches Messinstrument diente das Lippmannsche Kapillarelektrometer in der von Ostwald angegebenen Form, wie es

[1]) Raoult, C. r. **68**, 643. 1869.

von Le Blanc[1]) ausführlich beschrieben worden ist. Als Arbeitselement wurde ein Leclanché benutzt.

Mit diesem Apparat nun wurde in der Weise verfahren, dass eine Reihe von Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der zu untersuchenden Zelle bei langsam steigender resp. fallender Temperatur ausgeführt wurde, was mit einer Genauigkeit von ungefähr 0·001 Volt geschehen konnte. Die Heizvorrichtung war dabei so reguliert, dass eine Zu- resp. Abnahme um einen Grad ungefähr einer Minute entsprach, und wenn genügende Sorgfalt auf die Vermeidung von Thermoströmen am Kontakt zwischen Platin und Kupfer etc. angewendet wurde, so zeigten die so erhaltenen Werte einen kontinuierlichen Verlauf, ohne dass das Schmelzen resp. Erstarren der Elektrode zu irgend einer Unstetigkeit Veranlassung gab. Bei der Ausführung der Versuche erwies es sich als ratsam, nicht allzuviel des zu verflüssigenden Metalls anzuwenden, da sonst beim Schmelzpunkt das Thermometer längere Zeit stehen bleibt, um nachher plötzlich zu steigen (resp. zu sinken), wodurch die abgelesenen Temperaturen der wirklichen Temperatur der grössten Masse des Elektrolyts und der zweiten Elektrode nicht entsprechen.



Folgende drei Kombinationen wurden untersucht:

I. Blei, Zink- und Kaliumchlorid, Silber.

Um den Elektrolyt herzustellen, wurde zu Chlorzink so lange Chlorkalium hinzugefügt, als der Schmelzpunkt des Gemisches sich noch erniedrigte (bis ungef. 255° C). Die Silberelektrode wurde vorher mit einer Schicht von Chlorsilber überzogen. Hier erwies es sich als nötig mit sehr reinem Blei zu arbeiten: das käufliche „plumbum purissimum“ ergab sehr schwankende Zahlen und erst mit Blei, welches nach der Methode von Stas aus Bleichlorid und Cyankalium dargestellt war, wurden konstante Resultate erhalten. Der Strom ging vom Blei zum Silber.

Die unter „Spannung“ gegebenen Werte sind die direkt abgelesenen Zahlen; mit 1·26 multipliziert, geben sie tausendstel Volts. Bei 316·5° (Schmelzpunkt des Bleies am benutzten Thermometer) findet eine vorüber-

[1]) Le Blanc: Diese Zeitschr. 5, 467. 1890.

Temp.	Spannung	Temp.	Spannung	Temp.	Spannung
334	106	323	109	298	112
332	107	322	109	295	113
330½	107	320	110	292	114
330	107	318½	110	289	114
329	107	317½	110	287	115
328	107	317	110	285	116
327	108	316½	112⎱	282	118
326	108	316	112⎰	280	120
325	108	313	111	275	122
324	108	306	111	272	122
323½	108	301	112		

gehende Erhöhung der Spannung um ein bis zwei tausendstel Volt statt, wo nach der Thomsonschen Rechnungsweise eine bleibende Abnahme von 25 tausendstel eintreten sollte. Die latente Schmelzwärme des Bleies beträgt nämlich für ein Molekül 11·2 *K*, für ein Äquivalent 5·6 *K*, was einer elektromotorischen Kraft von $\frac{5{\cdot}6}{0{\cdot}24 \times 965{\cdot}4} = 0{\cdot}025$ Volt entsprechen würde.

II. Quecksilber, verd. Schwefelsäure, amalgamiertes Kadmium.

Der Elektrolyt bestand aus ungefähr gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser: das Quecksilber wurde mit Merkurosulfat überschüttet und das ganze sich selbst überlassen, bis eine konstante Spannung eingetreten war. Alsdann wurde mit fester Kohlensäure und Äther gekühlt und die Ablesungen bei steigender Temperatur gemacht. Der einmal gefrorene Elektrolyt schmolz bei ungefähr —45° des benutzten Alkoholthermometers.

Temp.	Spannung	Temp.	Spannung	Temp.	Spannung
—44	790	—41½	798	—30	803
—43½	793	—41	798	—25	803
—43	796	—40½	799	—20	805
—42½	797	—40	799	—15	805
—42	798	—39½	800	—10	807

In diesem Falle ist der Richtungswechsel der Spannungskurve beim Schmelzpunkt, der niederen absoluten Temperatur entsprechend, ein viel grösserer, als im ersten Beispiel mit Blei.

III. Zinn, Nitratgemisch, Silber.

Als Elektrolyt diente ein Gemisch von ungefähr gleichen Molekeln der Nitrate von Kalium, Natrium und Calcium, dessen Schmelzpunkt bei 185° lag. Strom vom Silber zum Zinn.

In diesem Falle ergab sich der Temperaturkoëffizient als sehr gering: die Spannung blieb konstant bei 0.290 Volt zwischen 268° und 200°: der Schmelzpunkt des Zinnes, 225°, war am Elektrometer nicht zu erkennen.

Die Vorgänge, die beim Schmelzen von Amalgamen, Legierungen u. dgl. stattfinden, scheinen sehr komplizierter Art zu sein; die physikalischen Eigenschaften, Schmelzpunkt, Härte etc., insbesondere auch die Spannung gegen ein anderes Metall in einer Salzlösung, sind für ein Amalgam, welches mehrmals geschmolzen worden ist, von denen des frisch bereiteten Stoffes merklich verschieden. Hierzu kommt, dass beim Gefrieren von schwachen Amalgamen zuerst reines Quecksilber ausgeschieden, und dabei die Konzentration der flüssig bleibenden Teile einer wesentlichen Änderung unterliegt. Es ist aber die chemische Zusammensetzung der Oberfläche eines solchen Metallgemisches von der grössten Bedeutung; haben wir es mit einer Kette zu thun, deren eine Elektrode aus einem verdünnten Amalgam gebildet wird, dessen gelöstes Metall von dem angewendeten Elektrolyt stärker angegriffen, also „positiver" als das Quecksilber selbst wird, so müssen wir, solange das Amalgam flüssig bleibt, die Spannung des gelösten Metalls erhalten, beim Festwerden aber (unterhalb der Schmelztemperatur des Quecksilbers), weil es dann möglich wird, allmählich die ganze Menge des positiveren Metalls aus der Oberflächenschicht aufzulösen, eine Abnahme der Spannung bis zu der des reinen Quecksilbers. Dementsprechend finden wir die Spannung von Quecksilber, das nur eine Spur von Zink gelöst enthält, gegen verdünnte Säuren nicht merklich verschieden von der des reinen Zinks. Eine feste Zinkkupferlegierung nimmt dagegen alsbald nach dem Einsetzen in 10prozentige Schwefelsäure genau die Spannung des Kupfers an; wickelt man aber ein Stückchen Zinkdraht um das Messingstück, so steigt die Spannung bis fast zu der des reinen Zinks.

Bei einem Amalgam dagegen, welches wie das 10 prozentige Kadmiumamalgam, bei höherer Temperatur (oberhalb 80°) erstarrt, sind die Verhältnisse ganz anders; das Kadmium kann nämlich aus der Oberfläche desselben nicht entfernt werden, ohne dass eine gleichzeitige Verflüssigung der Oberflächenschicht und Auflösung von neuen Mengen Kadmium aus den unteren Teilen stattfindet. Eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 90° und 45° mit einer Kette aus 10% Kadmiumamalgam und mit Chlorsilber überkleidetem Silber in einer 3prozentigen Chlornatriumlösung ergab Zahlen, die unregelmässig zwischen 0·65 und 0·66 Volt schwankten, beim Schmelzpunkt war nichts besonderes zu bemerken. Genaue Messungen mit

solchen Elektroden sind sehr schwer auszuführen, die geringste Störung der Oberfläche, insbesondere aber das Umrühren mit dem Thermometer in dem noch nicht vollkommen fest gewordenen Amalgam bedingen Schwankungen von mehreren Hundertsteln Volt.

Schliesslich benutze ich gern die Gelegenheit, Herrn Prof. Ostwald für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung, meinen besten Dank auszusprechen.

Leipzig, physik.-chem. Laboratorium. Juli 1892.

Nachtrag zu der Abhandlung: Über das Doppelsalz von Jodblei und Jodkalium.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 1 Textfigur.)

In dieser Zeitschrift habe ich vor kurzem (**9**, 57. 1892) Untersuchungen mitgeteilt über Gleichgewichte der Systeme, die aus Jodblei, Jodkalium und Wasser bestehen. Dabei wurde dem Doppeljodür die Formel $PbJ_2.2KJ.2^1/_2H_2O$ beigelegt. Diese Zusammensetzung war Dittes Untersuchung entnommen[1]; nur wurde der von Ditte zu 4 Molekülen angegebene Wassergehalt korrigiert.

Nun hat vor einigen Wochen Herr Charles H. Herty aus Athens-Georgia mich brieflich auf seine Untersuchungen über die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes aufmerksam gemacht[2] (seither auch in den Deutschen Journalen referiert), welche, auf allerlei Weise wiederholt, ihn immer zu der Formel $PbJ_2.KJ.2H_2O$ geführt hatten.

Dittes Formel, auf welche ich vertraut hatte, wäre somit gänzlich falsch gewesen[3].

Ich muss leider gestehen, dass dies wirklich der Fall ist. Als ich jetzt das Doppelsalz nach meiner früher beschriebenen Methode analysierte, erhielt ich genau das Verhältnis

---

[1] Auch Berthelot hat diese Formel angegeben. Ann. Ch. Phys. (5) **29**, 289.

[2] The double Halides of lead and the alkalimetals. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. Baltimore 1890. Ein Auszug erschien erst vor einem Monate im Centralblatt. Siehe auch Americ. Chem. Journ. 1892, S. 81.

[3]

	Berechnet für $PbJ_2.KJ$	Berechnet für $PbJ_2.2KJ$	Gefunden von Ditte
Pb	33·09	26·19	26·32
J	60·66	63·98	64·25
K	6·25	9·82	10·14
	100 —	100 —	

Ditte hat also einen Fehler von 7% im Bleigehalt, von 3—4% im *J*- oder *K*-Gehalt gemacht.

$$PbJ_2 : KJ = 1,$$

wie es von Herty angegeben wurde[1]).

Da das Molekulargewicht von $PbJ_2.2KJ = 791{\cdot}2$ und von $PbJ_2.KJ = 625{\cdot}7$ ist, ändert sich dadurch auch der Wassergehalt von 2·5 Mol. auf $2{\cdot}5 \times \frac{625{\cdot}7}{791{\cdot}2} = 1{\cdot}975$, also auf $2H_2O$, auch mit Hertys Befund übereinstimmend.

Es ist mir gänzlich unbegreiflich, wie Ditte den doppelten Jodkaliumgehalt hat finden können. Wohl fand er 4 Mol. H_2O, und davon war die Hälfte als Mutterlauge eingeschlossen; jedoch diese 2 Mol. H_2O konnten nach meinen Kurven A_2 und B_2 (die vorige Fig. 1) nur 0·06 bis 0·3 Mol. KJ bei 23° gelöst enthalten haben.

Die Änderung der Formel für das Doppelsalz macht nun auch einige Änderungen der Schlussfolgerungen über das Verhalten des Doppelsalzes nötig. Um diese schärfer stellen zu können, habe ich die vorigen Untersuchungen auf einzelne Punkte noch weiter ausgedehnt.

Ich will diese neuen Beobachtungen daher mitteilen.

I. Das Hydratwasser.

In der vorigen Abhandlung teilte ich mit, dass das Doppelsalz sein Hydratwasser bei 15° noch festhält, auch wenn der Dampfdruck des Mediums bis unter 4 mm erniedrigt war[2]), und es zu verlieren anfängt zwischen 4 und 3 mm. Ich habe jetzt das Minimum des Dampfdruckes, wobei das Hydrat des Doppelsalzes $PbJ_2.KJ.2H_2O$ noch bestehen kann, genauer bestimmt. Es liegt zwischen 3·7 und 3·6 mm Quecks. Druck bei 15°.

Es ergab sich dabei, dass die Abgabe des Hydratwassers nicht weiter ging als bis $1^1/_2$ Mol. In zwei Versuchen verblieb im Salze: 0·49 und 0·48 Mol. H_2O.

Erst bei einem Dampfdruck zwischen 0·5 und 0·0 mm, bei 15°, wurde das Salz anhydrisch.

---

[1]) 1·0933 g enthielten 74·6 mgr Wasser. Sie ergaben mir 619·1 mgr PbJ_2 und 64·4 mgr PbS. Dies entspricht 743·1 mgr PbJ_2 und 275·6 mgr KJ.

Berechnet 73·53% PbJ_2.

Gefunden 72·94% PbJ_2, korrigiert 73·58% PbJ_2.

Aus dem Wassergehalt und der bekannten Zusammensetzung der Mutterlauge lässt sich berechnen, wie viel Mutterlauge sich noch zwischen den Krystallen befand, und wieviel KJ also im Überschuss anwesend war. Durch diese Korrektion wird der Gehalt an PbJ_2: 73·58%.

[2]) Durch einen Druckfehler steht S. 67, Z. 20 von oben: „bei 14 mm erniedrigt ist" statt: „bis 4 mm erniedrigt ist".

Es besteht also noch ein Salz $(PbJ_2.KJ)^2 H_2O$, wenn sich kein PbJ_2 oder KJ abgespalten hat.

Ich habe weiter noch ein paar Löslichkeitsbestimmungen gemacht: die beiden folgenden nach Methode E durch Bestimmung der Temperatur, wobei das Doppelsalz verschwand.

Beide Male blieb festes PbJ_2 übrig; somit wurde nur der KJ-Gehalt bekannt aus den ursprünglich abgewogenen Mengen:

194° Lösung enthält 408 Mol. KJ } auf 1000 Mol. H_2O.
207° „ „ 515 „ „ }

Beide Werte gehören also an das Ende von Tabelle A, Seite 65. Ein dritter Versuch wurde angestellt mit einer Mischung, die auf 1000 Mol. H_2O 500 Mol. PbJ_2 und 703 Mol. KJ enthielt. Es stellte sich heraus, dass das gebildete Doppelsalz kein PbJ_2 ausschied, sondern bei 223° gänzlich in Lösung getreten war.

Wenden wir uns jetzt zu der Besprechung der Abänderungen, welche anzubringen sind. Die graphische Darstellung der Lösungen (Figur 1, Seite 68) kann bleiben, und die Werte für 194° und 207° auf Kurve A_2 eingetragen werden. Jede Ursache aber, um als Ordinate die Anzahl Doppelmoleküle KJ zu nehmen, ist jetzt hinfällig geworden, und ist dafür der Gehalt in Einzelmolekülen zu nehmen. Die Kurven A_2 und B_2 kommen dann auf der doppelten Höhe zu liegen und zeigen nun viel deutlicher das Verhalten des Doppelsalzes. Die Schnittpunkte von A_1 und A_2 und von B_1 und B_2 werden hinfällig und Kurve C zerfällt in zwei Kurven C_1 für den PbJ_2-Gehalt und C_2 (zweimal so hoch) für den KJ-Gehalt.

Das Intervall von 144° bis 203° gilt jetzt nicht mehr für die unzersetzte Löslichkeit des Doppelsalzes, sondern für Lösungen, welche ein zweimal grösseres Verhältnis $\frac{KJ}{PbJ_2}$ aufweisen, als im Doppelsalz enthalten.

Es besteht nun überhaupt keine reine Löslichkeit, weil A_2 immer oberhalb A_1 und B_2 oberhalb B_1 liegt, und somit in beiden Grenzlösungen des Doppelsalzes der KJ-Gehalt grösser als der PbJ_2-Gehalt ist, während die reine Löslichkeit nur bei derjenigen Temperatur anfangen oder enden konnte, wo beide Gehalte, in Molekülen ausgedrückt, gleich würden (übereinstimmend mit dem Gehalte im Doppelsalze).

Von dem Schmelzpunkt lässt sich mit Bestimmtheit sagen, dass er nicht besteht.

Da die reine Löslichkeit nicht möglich ist, wird man ausgehend von reinem Doppelsalz und Wasser stets partielle Zersetzung unter PbJ_2-Ausscheidung beobachten. Je weniger Wasser man aber hinzufügt, je höher wird die Temperatur steigen, bis zu welcher das unzersetzt gebliebene Doppelsalz besteht. Geht man nun bei solchem Versuch von Doppelsalz allein aus, ohne überschüssiges Wasser, so erhält man als Temperatur der vollständigen Zersetzung $\pm$ 207° (neuer Versuch). Die Lösung enthält jetzt den ganzen Wasser- und KJ-Gehalt des Doppelsalzes, aber nur einen Teil des Jodbleies. Ein Schmelzpunkt ist auf diese Weise nicht zu beobachten.

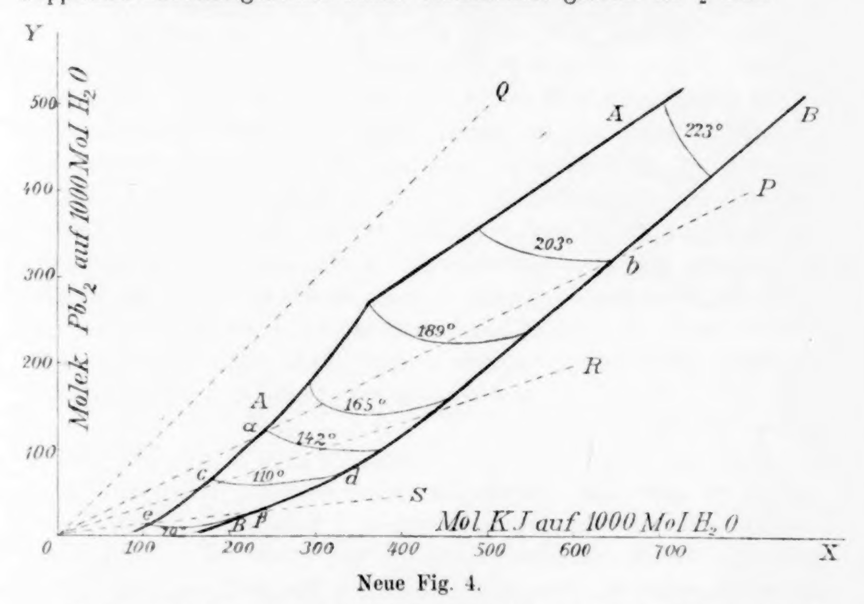
Um aber die Frage zu entscheiden, was geschieht, wenn man weniger Wasser mit KJ und PbJ_2 zusammenbringt, als zur Doppelsalzbildung nötig, wurde der dritte Versuch gemacht. Weil dabei auch ein Überschuss von KJ in Bezug auf den PbJ_2 genommen war, kam kein PbJ_2 zur Ausscheidung. Bei 223° war somit alles in Lösung gegangen. Überschuss von PbJ_2 sollte also den Pb-Gehalt der Lösung noch erhöht haben, und nach dem Laufe der Isothermen zu urteilen, sollte dadurch der KJ-Gehalt ein wenig erniedrigt sein. Da aber dieser Gehalt sehr gut stimmt auf die Kurve A_2, welche durch den alten Wert für 189° und die neuen Werte von 194° und 207° gezogen wird, wird das Gleichgewicht bei 223°, mit Doppelsalz allein, wohl wenig verschieden sein von demjenigen mit Doppelsalz $+ PbJ_2$.

Beide Werte für KJ und für PbJ_2 bei 223° habe ich also auf die Kurven A_2 und A_1 aufgetragen, welche diese Grenzlösung angeben. Während also bei 207° der KJ-Gehalt der Lösung bereits dem des Doppelsalzes (in Bezug auf das Wasser) gleichgekommen war, hat eine noch grössere Menge des KJ nicht allein die Zersetzungstemperatur des Doppelsalzes noch weiter erhöht, sondern bei $\pm$ 223° auch den PbJ_2-Gehalt der Lösung dem des Doppelsalzes gleich gemacht. Der KJ-Gehalt ist aber jetzt erheblich grösser.

Aus den früheren Angaben der Kurven B_2 und B_1 sieht man, dass neben Überschuss von KJ die Lösung den gleichen KJ-Wert wie des Doppelsalzes, bereits bei $\pm$ 176°, den gleichen PbJ_2-Wert bei $\pm$ 240° erreicht.

In keiner der beiden Grenzlösungen wird je die Zusammensetzung der Lösung derjenigen des Doppelsalzes gleich, und somit besteht kein Schmelzpunkt. Dass dafür auch keine Gelegenheit in den zwischenliegenden Lösungen besteht, sieht man am leichtesten aus der näheren Betrachtung der verbesserten Figur 4 (in welcher jetzt keine Doppelmoleküle, sondern Einzelmoleküle JK eingetragen sind).

Man kann aus dem Verhalten des Doppelsalzes bei höheren Temperaturen aber jetzt mit Bestimmtheit ableiten, dass es sich dabei dehydratiert haben muss. Weil nämlich der Versuch gezeigt hat, dass in der Lösung A das Molekülverhältnis $\frac{KJ}{H_2O}$ und in der Lösung B das Verhältnis $\frac{PbJ_2}{H_2O}$ mit der Temperatur wachsend bleibt, auch nachdem es den Wert $\frac{1}{2}$ erreicht hat (bei 207° und 240°), und bei erhöhter Temperatur stets mehr Doppelsalz in Lösung geht, müssen in diesem Doppelsalz notwendigerweise beide Verhältnisse grösser als $\frac{1}{2}$ sein.



Neue Fig. 4.

Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass das weniger hydratierte Doppelsalz, dessen Existenz aus den Dampfspannungsbestimmungen gefolgert wurde, neben den Lösungen A und B auftritt. Aus den Löslichkeitskurven lässt sich nur ableiten, dass dieses Auftreten in der Lösung A unterhalb 207°, in der Lösung B unterhalb 240° stattfinden muss.

Die Temperaturen der Umwandlung des Doppelsalzes $PbJ_2.KJ.2H_2O$ in das weniger hydratierte können aber auch niedriger gelegen sein. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass neben der Lösung A die Dehydratation bei ± 190° auftritt. Dafür spricht die starke Richtungsänderung, welche Kurve A_2 bei dieser Temperatur erleidet, und die Thatsache, dass in den Versuchen, wo das Doppelsalz bei 207° und 223° verschwand, bereits bei ± 190° ein Auftreten von Flüssigkeit beobachtet

wurde, obwohl in beiden Proben kein Überschuss von Wasser neben dem Doppelsalz anwesend war. Nun muss natürlich die Transformation des Doppelsalzes mit $2H_2O$ in das niedriger hydratierte mit Bildung von Lösung zusammengehen. Ist diese zuvor schon anwesend, dann lässt sich die Temperatur der Umwandlung nicht beobachten, beim völligen Mangel an deutlichen Kennzeichen.

Die Farbe des Doppelsalzes wird nämlich mit erhöhter Temperatur regelmässig dunkler, und die rötliche Farbe der Lösung bei höheren Temperaturen erschwert die Beobachtung. Die Form der Krystalle giebt auch keinen Anhaltspunkt. Die Krystalle, welche oberhalb 200° bei geringer Abkühlung sehr leicht auftreten, bilden ebensowohl, als das bei gewöhnlicher Temperatur bestehende Doppelsalz, deutliche Nadeln.

In Gegenwart der Lösung B scheint die Umwandlung niedriger als 190° stattzufinden; ich vermute unweit 170°. Es giebt aber nicht genug Analysen, um diese Temperatur mit grösserer Genauigkeit aus der Richtungsänderung der Kurven B_1 und B_2 abzuleiten.

In Fig. 2 (S. 72) und 3 (S. 74) müssen jetzt die Mol. Jodkalium als Abscissen genommen werden, wodurch alle horizontalen Abmessungen zweimal grösser werden. In Fig. 3 muss die Fläche II bei den höheren Temperaturen eine Richtungsänderung erleiden. Es wird eine Trennungslinie geben zwischen dem unteren Teile, der zum Doppelsalz $PbJ_2.KJ.2H_2O$ gehört, und dem oberen Teile, der zum niedrigeren Hydrate gehört.

Diese Trennungslinie wird von einem Punkte der Kurve AA bei + 190° verlaufen nach einem, vermutlich niedriger liegenden, Punkte von BB. Sie wird die Lösungen angeben, welche mit beiden Doppelsalzen im Gleichgewicht sein können. Von ihren beiden Endpunkten aus werden auch die Kurven BB und AA ihre Richtung ändern. Für letztere Kurve wäre dies nach den neuen Analysen bereits anzugeben (siehe Fig. 4, vorige Seite).

In der neuen Figur 4 stellt die Linie OP wieder das Verhältnis $\frac{KJ}{PbJ_2} = 2$ dar; dieses Verhältnis ist jetzt das doppelte von dem des Doppelsalzes, und die Linie macht jetzt einen Winkel von 30° mit der OX-Axe. Die neue Linie OQ, die den Winkel YOX halbiert, stellt das Verhältnis $\frac{KJ}{PbJ_2} = 1$ dar; sie schneidet jedoch keine der beiden Kurven AA, BB. Ebensowenig wird in Figur 3, S. 74 (nachdem die Abscissen für KJ in einzelnen Molekeln ausgedrückt sind) eine Fläche, welche den rechten Winkel zwischen den Koordinaten-Flächen OX und OY halbiert, der Fläche II des Doppelsalzes begegnen.

Alle Lösungen, welche mit Doppelsalz bestehen können, liegen rechts von dieser Linie oder Fläche und weisen somit ein grösseres Verhältnis $\frac{KJ}{PbJ_2}$ auf, als im Doppelsalze. Deshalb ist eine reine Lösung des Doppelsalzes unmöglich.

Die Kurve CC auf der Fläche II in der neuen Figur 3 stellt jetzt die Lösungen dar, welche das Verhältnis $\frac{KJ}{PbJ_2} = 2$ aufweisen. Zwischen 142° und 203° kann deshalb das Doppelsalz bestehen neben Lösungen, bei denen dieses Verhältnis zweimal grösser ist, als im Doppelsalze selbst.

In Fig. 4 ist ab nach wie vor die Projektion der Kurve CC.

Wenn man in dieser Figur die Linie OR zieht, welche das Verhältnis $\frac{KJ}{PbJ_2} = 3$ angiebt, so wird diese die Kurven AA und BB in anderen Punkten schneiden. Wenn man in Figur 1 die Temperaturen aufsucht, welche zu diesen Punkten gehören, so wird man finden, dass dergleichen Lösungen, welche das Verhältnis 3 aufweisen, möglich sind zwischen 100° und 156°. Die Richtung der Kurven AA und BB ist eine solche, dass, je grösser man das genannte Verhältnis wählt, desto niedriger die Temperaturen werden, bei welchen das Doppelsalz neben solchen Lösungen bestehen kann.

Je nachdem in der Lösung das Verhältnis $\frac{KJ}{H_2O}$ kleiner wird, muss also das Verhältnis $\frac{KJ}{PbJ_2}$ grösser werden, um das Bestehen des Doppelsalzes möglich zu machen.

Die konvexe Krümmung der Doppelsalzisotherme nach der x-Axe hin machte die Existenz von Lösungen möglich mit kleinerem PbJ_2-Gehalt, als in den beiden Grenzlösungen bei derselben Temperatur. Die Fortsetzung der Kurve AA bis 223° stellt jetzt die Möglichkeit ans Licht, dass bei einer wenig über 223° erhöhten Temperatur der KJ-Gehalt der beiden Grenzlösungen gleich wird (wie der PbJ_2-Gehalt bei 110° (siehe Figur 4). In diesem Falle würde eine leichte Krümmung der Isotherme genügen, um Lösungen möglich zu machen mit einem Minimum (oder Maximum) an KJ.

Schliesslich will ich die Folgerung besprechen, welche Herr Meyerhoffer aus den Angaben meiner vorigen Abhandlung gezogen hat[1]).

Er hat die Verhältnisse $\frac{K_2J_2}{PbJ_2}$ der beiden Grenzlösungen A und B in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur besonders dargestellt, und fand dadurch, dass diese Verhältnisse bei + 70° gleich werden.

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 643.

Man kann nun dieses nämliche Resultat aus der Figur 4 ableiten, wenn man sie nur nach so viel grösserem Massstabe darstellt, dass auch die Isothermen der niedrigen Temperaturen darauf deutlich hervortreten. Die untersten Isothermen zeigen einen deutlich steigenden Verlauf von A nach B. Dieser Fall tritt ein unterhalb 110°, wo beide Endpunkte c und d gleich hoch liegen. Geht man nun wenig niedriger, so wird gleichwohl noch, ebenso wie bei höheren Temperaturen, die Linie, welche von O aus nach dem Endpunkte B der Isotherme gezogen wird, rechts von der aus O nach dem Endpunkte A gezogenen Linie zu liegen kommen. Je niedriger aber die Temperatur wird, um so kleiner wird der Unterschied der beiden Richtungen werden. Bei 70° fallen sie zusammen und werden daher auch die Verhältnisse $\frac{KJ}{PbJ_2}$ in den beiden Grenzlösungen gleich, wie in der Figur 4 deutlich zu sehen ist, denn die beiden Endpunkte e und f liegen in der geraden Linie OS. Unterhalb 70° wird das Verhältnis in der Lösung A am grössten.

Dieser Unterschied veranlasste nun Herrn Meyerhoffer zu einer interessanten Folgerung.

Dazu bemerkt er zuerst, wie beim Einengen der Lösung B bei allen Temperaturen sich Doppelsalz und KJ ausscheidet, und also die Lösung gänzlich zur Trockne verdampft, ohne jemals ihre Zusammensetzung zu ändern. Dagegen scheidet sich aus A, weil auch hier $\frac{KJ}{PbJ_2}$ grösser ist als im Doppelsalze, nicht allein Doppelsalz aus, sondern wird auch ein Teil des am Boden liegenden PbJ_2 durch KJ aus der Lösung in Doppelsalz umgewandelt. Wenn alles PbJ_2 verschwunden, kann daher die Lösung durch weiteres Einengen ihre Zusammensetzung ändern.

Ein ähnlicher Unterschied in dem Verhalten der beiden Grenzlösungen wurde bereits von Herrn Bakhuis Roozeboom[1]) beim Astrakanit angedeutet. Auch wies er bereits darauf, dass dieser Unterschied nur besteht für die Temperaturen, wobei keine reine Löslichkeit möglich ist.

Man kann allgemein die Lösungen A, deren Zusammensetzung sich durch Verdampfung ändern lässt, weil dabei die überschüssige Komponente aufgezehrt wird, wie folgt bezeichnen: es sind die Lösungen, die ein grösseres Verhältnis derjenigen Komponente aufweisen, die nicht am Boden liegt. In der Figur 4 wird die Kurve dieser Lösungen sich also an der nämlichen Seite der Linie OQ befinden, wie die Koordinaten-Axe für die nicht am Boden liegende Komponente.

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **6**, 339. 1887 und diese Zeitschr. **2**, 516. 1888.

Der neue Unterschied, auf den Meyerhoffer hinweist, besteht nun im weiteren Verhalten der Lösungen A beim Verdampfen, nachdem das PbJ_2 verschwunden ist. Nach ihm soll oberhalb 70° sich Doppelsalz ausscheiden, bei 70° nichts, unterhalb 70° Doppelsalz sich auflösen, bis die Zusammensetzung der Lösung den Endpunkt B erreicht hat.

Ich habe kein Bedenken gegen diese Folgerung, insoweit sie sich einfach stützt auf den Unterschied in den Verhältnissen $\frac{KJ}{PbJ_2}$, welche oberhalb 70° von A nach B grösser, unterhalb 70° kleiner werden müssen, was im ersten Fall durch Ausscheidung, im zweiten Fall nur durch Auflösen von Doppelsalz geschehen kann.

Nur müssen die Bedingungen ein wenig genauer formuliert werden. Dazu bemerke ich, dass die Änderung der Lösung A bei fortgesetzter Verdunstung nur so stattfinden kann, dass ihre Zusammensetzung nacheinander die Punkte der Isotherme durchläuft, welche zu B führt. Ein kleiner werdendes Verhältnis $\frac{KJ}{PbJ_2}$, und damit die Merkwürdigkeit, dass bei fortgesetzter Verdampfung das Doppelsalz sich auflöst, ist also nur möglich, wenn die Isotherme steigend ist, d. h. wenn der Gehalt an beiden Komponenten in der Lösung zu gleicher Zeit wächst.

Da bisher nur der Fall beobachtet war, dass die Isotherme eine herabsteigende Richtung hatte, indem bei Zusatz der einen Komponente der Gehalt der anderen in der Lösung abnahm, war bis jetzt die Aufmerksamkeit auf diese eigentümliche Folgerung nicht gerichtet worden.

Ihre Erklärung hängt daher auch mit der Erklärung dieser steigenden Isotherme zusammen, und ist dadurch abhängig von der Kenntnis der Bildung von Doppelsalz-Molekülen sowohl wie von Ionen in der Lösung.

Die steigende Richtung der Isotherme ist nötig, aber genügt nicht. Sie muss so stark steigen, dass das Verhältnis $\frac{KJ}{PbJ_2}$ kleiner wird.

In dieser Hinsicht kann man nun nicht sagen, dass die Temperatur von 70° eine Grenze bildet. Dies würde nur der Fall sein, wenn die Isothermen gerade Linien wären. Dann würde in jedem Punkte der Isotherme von 70° das nämliche Verhältnis $\frac{KJ}{PbJ_2}$ obwalten, alle Punkte höher liegender Isothermen ein von A nach B steigendes, und alle Punkte niedriger Isothermen ein von A nach B sinkendes Verhältnis aufweisen.

Jetzt wird aber die konvexe Gestalt der Isothermen Ursache sein, dass sogar auf der Isotherme von 70° das genannte Verhältnis zuerst

grösser, darnach kleiner wird, bis es zu seinem Anfangswert zurückgekehrt ist. Der nämliche Fall wird eintreten bei einigen höheren und niedrigeren Temperaturen.

Daher wird bei allen diesen die Verdampfung der Lösung während einiger Zeit Ausscheidung, nachher Auflösung des Doppelsalzes verursachen.

Die Grenze wird gebildet werden durch diejenige Zusammensetzung der Lösung, welche auf der Isotherme angegeben wird durch denjenigen Punkt, an den von O aus eine Tangente gezogen werden kann. Da Herr Meyerhoffer die Richtung der Isotherme nicht in Betracht zog, meinte er einen derartigen Fall ausschliessen zu können.

Statt dessen, dass die Erscheinungen bei der Verdampfung bei 70° sich umkehren, findet ein gradueller Übergang statt, indem bei niedrigen Temperaturen stets Auflösung, bei genugsam hohen stets Ausscheidung des Doppelsalzes stattfinden wird; während bei einer Reihe dazwischen liegender Temperaturen zuerst Ausscheidung, nachher Auflösung stattfinden.

Man kann leicht dem Einfluss Rechnung tragen, den eine umgekehrte Krümmung der Isotherme haben würde.

Alle diese Merkwürdigkeiten können auch durch graphische Konstruktion mittelst Figur 4 angedeutet werden. Ich hoffe auf diese und andere Ableitungen zurückzukommen.

In den Schlüssen meiner vorigen Abhandlung sind folgende Abänderungen anzubringen.

Schluss 2 muss jetzt lauten:

Das Doppelsalz $PbJ_2 . KJ . 2H_2O$ besitzt weder einen Schmelzpunkt, noch eine reine Löslichkeit. Die einzig möglichen Lösungen, mit denen es bestehen kann, sind solche, die ein grösseres Verhältnis $\frac{KJ}{PbJ_2}$, als im Doppelsalze, aufweisen.

Bei höheren Temperaturen wird das Doppelsalz neben Lösung zersetzt in ein anderes Doppelsalz, das ½ Mol. H_2O enthält, aber dessen Verhältnis der Jodüre unbekannt ist.

Schluss 3 muss jetzt lauten:

Es besteht höchstwahrscheinlich für keines dieser beiden Doppeljodüre eine Temperatur der Umwandlung in die beiden Komponenten.

Leiden, Anorgan. chem. Universitäts-Laboratorium, 20. Juli 1892.

Die Hydrate des Eisenchlorids.

Von

H. W. Bakhuis Roozeboom.

(Mit 2 Textfiguren.)

Wie bei den meisten Salzen war auch beim Eisenchlorid eine systematische Untersuchung über die Gleichgewichte der möglichen Hydrate mit wässeriger Lösung bis jetzt nicht ausgeführt.

Nachdem ich im Jahre 1889 eine derartige Untersuchung für das System Chlorcalcium und Wasser ausgeführt hatte[1]), konnte eine erneute Untersuchung für ein anderes Salz wenig Aussicht geben auf die Entdeckung neuer Erscheinungen. Man konnte nur erwarten, dass dieselben Gleichgewichtserscheinungen in anderer Ordnung oder in grösserem oder kleinerem Massstabe auftreten würden, und dass man dabei vielleicht auf noch unbekannte Verbindungsformen stossen könnte.

Diese Erwartungen wurden beim Eisenchlorid vollkommen bestätigt. Ich wurde zu dieser Untersuchung geleitet erstens durch das Bedürfnis, die möglichen Hydrate aufzufinden zur rechten Deutung der Art der Mischkrystalle, welche Eisenchlorid mit Salmiak bildet[2]), und zweitens durch eine vorgenommene Untersuchung über die aus Fe_2Cl_6, H_2O und HCl aufgebauten Systeme, zu welcher die Untersuchung über die Verhältnisse des Fe_2Cl_6 und H_2O den Grundbau liefern sollte.

I. Die Hydrate und ihre Löslichkeit.

Seit Anfang dieses Jahrhunderts sind ausser dem wasserfreien Eisenchlorid zwei Hydrate bekannt: ein orangegelbes und ein rotbraunes. Das erste, das gegenwärtig im grossen dargestellt wird, wurde im Jahre 1839 von Mohr[3]) und Fritsche[4]) erkannt als $Fe_2Cl_6.12H_2O$; das zweite, das von mehreren Beobachtern dargestellt wurde durch weiteres Abdampfen, mit oder ohne Zusatz von Salzsäure, wurde von Witt-

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **8**, 1—146. 1889 und diese Ztschr. **4**, 37. 1889.

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 145. 1892.

[3]) Ann. f. Pharm. **29**, 173. 1839.

[4]) Journ. f. prakt. Chemie **18**, 479. 1839.

stein[1]) und Ordway[2]) als $6 H_2 O$, von Fritsche und Gobley[3]) als $5 H_2 O$ enthaltend beschrieben.

Über die Schmelzpunkte liegen ein paar nicht übereinstimmende, über die Löslichkeiten gar keine Angaben vor.

Ich begann mit der Bestimmung der beiden Löslichkeitskurven. Die gelben Stücke des Handelssalzes wurden mehrfach umkrystallisiert. Zusatz von Wasser ist dabei nicht nötig, man schmilzt die Krystallmasse auf dem Wasserbade, und setzt sie zur Krystallisation hin. Diese vollzieht sich sehr langsam, wenn man die Flüssigkeit ruhig stehen lässt. Man kann in diesem Fall eine grosse Menge isolierter halbkugelförmiger Warzen von grosser Reinheit erhalten.

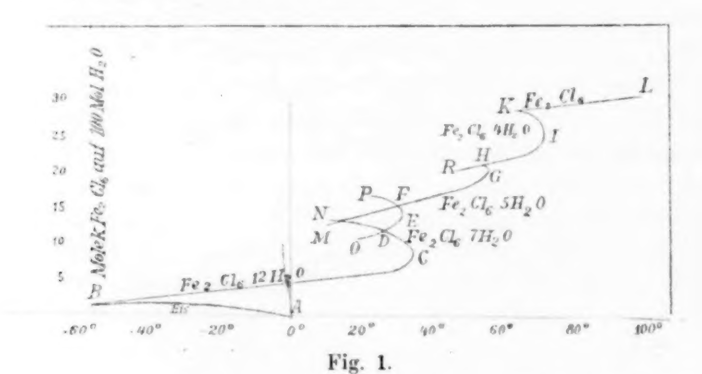


Fig. 1.

Damit wurden die Löslichkeitsversuche angestellt, indem ich einen grossen Überschuss des Hydrates mit wenig Wasser längere Zeit umschüttelte bei der gewünschten Temperatur, welche bis auf 0·1° konstant gehalten wurde. Zur Einstellung des Gleichgewichts, zumal bei den niedrigeren Temperaturen, ist längere Zeit nötig, und muss man stets sorgen, dass das Gleichgewicht durch Lösung des Hydrates erreicht werde, weil Ausscheidung des zu viel gelösten noch viel langsamer zum Gleichgewicht führt.

Der Gehalt der Lösung wurde bestimmt entweder durch Titrierung des Chlorgehalts mit Silber- und Rhodanlösung[4]), oder durch Wägung des präzipitierten $Fe_2 O_3$, nachdem anfangs durch Anwendung beider Methoden kontrolliert war, dass das gebrauchte Hydrat völlig frei von HCl und $Fe_2 O_3$ war.

---

[1]) Repert. Pharm. (2) **36**, 30. 1844.

[2]) Journ. de Pharm. (3) **5**, 301. 1844.

[3]) Journ. de Pharm. (3) **25**, 259.

[4]) Siehe über die Genauigkeit dieser Methode, diese Zeitschr. **10**, 148.

Alle Löslichkeitsbestimmungen sind am Schluss tabellarisch mitgeteilt und durch eine Reihe Kurven in Fig. 1 graphisch dargestellt. Für das gelbe Hydrat $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ gilt die Kurve BC.

Der Gehalt der Lösung nimmt mit der Temperatur zu, auch wird die Zunahme der Löslichkeit stets grösser, und daher ebenso die Krümmung der Kurve, bis bei C der Schmelzpunkt erreicht wird. Die Bestimmung dieses Punktes lässt keine grosse Genauigkeit zu. Das Schmelzen geht so langsam vor sich, dass die geschmolzene Masse wohl eine um ein paar Grade höhere Temperatur erlangen kann, als die Schmelztemperatur der noch übrigen Krystalle ist. Die Bestimmung gelingt also nur in der Weise, dass man die Schmelzung in einem Bade sich vollziehen lässt, dessen Temperatur sehr wenig über der Schmelztemperatur liegt. Die zu schmelzende Masse muss dann sehr genau die Zusammensetzung $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ haben. Ich versuchte durch wiederholtes Schmelzen, teilweises Erstarren und Abgiessen der Lauge dieses zu erreichen; die gefundene Temperatur von 37° kann jedoch noch um einige Zehntelgrade ungenau sein[1]).

Die gewöhnlich angewandte Methode der Unterkühlung hilft hier gar nichts zur genaueren Bestimmung. Man kann die geschmolzene Masse, mit einem Krystalle umschüttelnd, wohl bis etwa 25° abkühlen, bevor durch Krystallisation Temperatursteigung eintritt. Je mehr die Temperatur sich dem Schmelzpunkte nähert, je langsamer wird die Steigung, so dass sie zur genauen Bestimmung des Schmelzpunktes gänzlich unbrauchbar ist.

Schüttelt man nicht, so geht die Krystallisation aussergewöhnlich langsam. Mehrmals fand ich bei Zimmertemperatur nach 24 Stunden nur $^1/_5 - ^1/_{10}$ krystallisiert, obwohl vom Anfange an ein Krystall eingesäet war.

Nachdem die Löslichkeitskurve des $Fe_2 Cl_6 . 12 H_2 O$ bis zum Schmelzpunkte festgestellt war, wandte ich mich zum rotbraunen Hydrate. Die Darstellung gelingt am leichtesten, indem man vom zwölften Hydrate ausgeht, und auf dem Wasserbade etwa die Hälfte des darin erhaltenen Wassers verdampfen lässt. Nach Abkühlung bei Zimmertemperatur krystallisiert dann der grösste Teil zu prächtigen grossen Krystallen, die sehr lose aneinander haften, so dass die Mutterlauge sehr leicht entfernt werden kann. Da bei der Verdampfung ein wenig HCl verloren geht, müssen sie ein paarmal umkrystallisiert werden, um völlig rein zu sein, wozu nur erforderlich ist, sie umzuschmelzen und fraktioniert krystallisieren zu lassen.

[1]) Ordway, Sill. Amer. Journ. (2) **40**, 329, gab 35°.5 an.

Ihre Löslichkeit steigt sehr regelmässig mit der Temperatur, so dass die Kurve MFG von 10° bis 50° fast eine gerade Linie darstellt. Nachher krümmt sie sich etwas schneller aufwärts, um bei 56° den Schmelzpunkt (G) zu erreichen. Durch wiederholtes Abgiessen der Mutterlauge gelingt es sehr leicht, eine Krystallmasse zu erhalten, die bei konstanter Temperatur im ganzen sich verflüssigt. Die Bestimmung dieser Temperatur gelingt viel schneller als beim gelben Hydrate, da die Krystalle bei Wärmezufuhr rasch zerschmelzen und bei Abkühlung durch rasches Auskrystallisieren die Temperatur sehr lange nahe am Schmelzpunkt konstant halten.

Die Zusammensetzung der Lösung beim Schmelzpunkte und also auch diejenige der Krystalle war: $100 H_2O . 20 Fe_2 Cl_6$ (gefunden 20·01) oder

$$Fe_2 Cl_6 . 5 H_2O.$$

Damit ist die Zusammensetzung dieses Hydrates festgestellt im Sinne Fritsches, dessen Analysen nicht genügend übereinstimmten, weil er die sehr zerfliesslichen Krystalle zur Analyse aus der Lösung absonderte[1]). Es zeigt sich hieran, wie das Verfolgen der Löslichkeitskurve bis zum Schmelzpunkt, für stark wasseranziehende Substanzen, die sicherste Methode zur Feststellung ihrer Zusammensetzung ist.

Die früheren Angaben über Schmelzpunkte des fünften Hydrates sind alle zu niedrig. Dagegen hat Wittstein mit Recht die Krystallform als rhombisch beschrieben. Bei langsamer Abkühlung einer Lösung kann man sehr schöne Exemplare bekommen, an denen vorzüglich Doma-Prismen- und Pinakoidflächen auftreten.

Die Beobachtung mit dem Polarisationsmikroskop stellte die rhombische Form vollkommen fest. Dabei zeigte sich auch ein deutlicher Dichroïsmus von gelb zu braungelb. Die Farbe der makroskopischen Krystalle hängt natürlich viel von der Grösse ab. Während die kleineren leicht rotbraun erscheinen, sind die grösseren fast schwarz.

Die Kurven BC (für $Fe_2 Cl_6 . 12 H_2O$) und MFG (für $Fe_2 Cl_6 . 5 H_2O$) liegen ziemlich weit voneinander entfernt, während sie doch ein ziemlich grosses Temperaturintervall gemein haben. Ein solcher Fall ist möglich, wenn das löslichere Hydrat labil ist, wie Loewel an den beiden Modifikationen des $MgSO_4 . 7 H_2O$ zeigte, ferner an denen des

[1]) Die Angaben Wittsteins und Gobleys haben gar keinen Wert, da sie ihre Analysen angestellt haben auf bei gewöhnlicher Temperatur erstarrten Krystallmassen, deren Einheitlichkeit ganz unsicher ist. Bei 43° ist, nach der Kurve, die gesättigte Lösung des Hydrates bereits um $1 H_2O$ reicher geworden.

$Na_2CO_3.7H_2O$ und überdem an beiden letzteren in Bezug auf $Na_2CO_3.10H_2O$, während ich ein gleiches Beispiel bei den zwei Modifikationen des $CaCl_2.4H_2O$ fand. Dieser Fall liegt hier aber nicht vor.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass, vom Schmelzpunkte C des höchsten Hydrates aus, noch ein zweiter Ast der Löslichkeitskurve dieses Hydrates nach niedrigeren Temperaturen aber höheren Konzentrationen sich fortsetzte, und dass dieser zweite Ast der Kurve MFG irgendwo begegnete. Für diesen Fall hatte ich ein Beispiel bei den Hydraten $CaCl_2.6H_2O$ und $CaCl_2.4H_2O\beta$ gefunden. Ein solcher Schnittpunkt ist dann die niedrigste Temperatur für die beiden Kurven (labile Zustände ausgenommen), indem dabei die gesättigte Lösung erstarrt zu einem Gemisch beider Hydrate.

Ich meinte zuerst, dass ein derartiger Fall auch hier vorlag, da mehrmals gesättigte Lösungen von $Fe_2Cl_6.5H_2O$ beim Abkühlen unterhalb 25° entweder freiwillig oder durch Einwerfen von $Fe_2Cl_6.12H_2O$ fest wurden, indem dabei Temperatursteigerung stattfand, im günstigsten Fall bis 30°. Dem Anscheine nach wäre also die Lösung erstarrt zu einem Gemisch vom zwölften und fünften Hydrat.

Die Bestimmung des zweiten Astes der Kurve für $Fe_2Cl_6.12H_2O$ zeigte aber die Ungenauigkeit dieses Schlusses. Es wurden durch Zusammenschmelzen von $Fe_2Cl_6.12H_2O$ und $Fe_2Cl_6.5H_2O$ Lösungen dargestellt, deren Wassergehalt niedriger als 12 Mol. war, und diese Lösungen wurden mit Krystallen vom zwölften Hydrat geschüttelt, bis Gleichgewicht eingetreten war. Hierbei zeigte sich, gleichwie früher bei den Lösungen mit mehr als 12 Mol. Wasser, dass das Gleichgewicht viel schneller eintrat, wenn das feste Hydrat sich lösen, als wenn es sich ausscheiden musste. Die Bestimmungen wurden ausgeführt bei Temperaturen zwischen 8° und dem Schmelzpunkt. Sie sind dargestellt durch die Kurve NDC.

Indessen schneidet diese Kurve die Kurve für $Fe_2Cl_6.5H_2O$ nicht bei 30°; die Erstarrung der gesättigten Lösungen dieses Hydrates kann also durch das Auftreten von $Fe_2Cl_6.12H_2O$ nicht erklärt werden.

Gelegentlich der Bestimmungen für die Kurve NDC wurde weiter beobachtet, dass die zu dieser Kurve gehörigen, mit $Fe_2Cl_6.12H_2O$ in Gleichgewicht stehenden Lösungen nach längerer Zeit bei Zimmertemperatur stets freiwillig erstarrten, dass Einwerfen von $Fe_2Cl_6.5H_2O$ bisweilen diese Erstarrung einleitete, bisweilen aber nicht. Dies machte auch hier unwahrscheinlich, dass diese Lösungen zum Gemisch der Hydraten mit 12 und mit $5H_2O$ erstarren. Endlich zeigte sich durch wiederholte Beobachtung, dass der Erstarrungspunkt (D) dieser Lösun-

gen bei 27°4 gelegen war, und also um 2°6 niedriger als der Erstarrungspunkt *F* auf der Kurve *GF*.

Die Zusammensetzungen der Lösungen in beiden Punkten ergaben sich:

auf Kurve *GF* bei 30° (*F*): $100 H_2O . 15 Fe_2Cl_6 = Fe_2Cl_6 . 6{\cdot}66 H_2O$

„ „ *CD* „ 27°4 (*D*): $100 H_2O . 12{\cdot}15 Fe_2Cl_6 = Fe_2Cl_6 . 8{\cdot}23 H_2O$.

Diese Resultate waren auf keinerlei Weise zu erklären, als durch die Annahme, dass ein noch unbekanntes intermediäres Hydrat bestand, dessen Löslichkeitskurve mit derjenigen des zwölften Hydrats bei *D*, mit derjenigen des fünften Hydrats in *F* zusammentrat. Da in beiden Punkten völlige Erstarrung der beiden Lösungen eintrat, musste dann ebenfalls der Wassergehalt dieses Hydrates grösser sein als derjenige der Lösung in *F* und kleiner als der Lösung in *D*, musste also zwischen 6·66 und 8·23 Mol. liegen.

Damit war der Weg geebnet. Es wurde durch Zusammenschmelzen der Hydrate mit 12 und mit $5 H_2O$ eine Lösung dargestellt, die etwas reicher an $FeCl_3$ war, als dem Punkte *D* entsprach. Nachdem diese bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt war, wurde sie bis etwas über 27°4 erwärmt. Wegen der Zusammensetzung der Totalmasse müsste jetzt Lösung übrig bleiben mit dem neuen Hydrate, während das $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ bei 27°4 verschwand. Wirklich blieb in der Lösung eine Krystallmasse übrig, die von den beiden Hydraten mit 5 und mit $12 H_2O$ verschieden aussah, indem die dünneren Krystallblättchen, welche durchscheinend genug waren, statt der reingelben Farbe des zwölften Hydrates eine deutlich braungelbe Farbe zeigten, etwa wie diejenige der Krystalle des monoklinen Schwefels.

Nachher wurde eine grössere Menge Lösung dargestellt mit einem Wassergehalt von etwa $7^1/_2$ Mol. Während diese bei Zimmertemperatur noch nicht krystallisiert war, entstand durch Einsäen der obigen Krystalle eine reichliche Krystallisation. Durch wiederholtes Abgiessen der Mutterlauge, Aufschmelzen und teilweises Auskrystallisieren wurde sie gereinigt, bis die ganze Menge bei konstanter Temperatur schmolz.

Die Analyse dieser Masse ergab:

Abgewogene Menge: 1·2056 g;

hiervon $^1/_4$ titriert mit Silber- und Rhodanlösung = 4·010 Äq. Chlor = 0·6683 Mol. Fe_2Cl_6 = 217 mgr;

$^1/_4$ präzipitiert mit H_3N = 107·2 mgr Fe_2O_3 = 217·5 mgr Fe_2Cl_6 = 0·67 Mol.

Nach der *Cl*-Bestimmung käme auf $1 FeCl_6$: $7{\cdot}02 H_2O$

„ „ Fe_2O_3 „ „ „ „ 6·96 „

Das neue Hydrat ist also:

$$Fe_2Cl_6.7H_2O.$$

Sein Schmelzpunkt ist 32°5 [1]. Die Bestimmung von noch einzelnen Punkten der Löslichkeitskurve zeigte, dass, wie zu erwarten, es eben diese neue Kurve war, welche durch die Punkte D und F ging; dass auch diese Kurve aus zwei Ästen ODE und PFE bestand, welche sich im Schmelzpunkte begegneten. Der erste Ast (Lösungen mit mehr Wasser als das Hydrat) konnte nicht weiter nach unten als bis 20° verfolgt werden, weil dann spontan $Fe_2Cl_6.12H_2O$ auftrat, der zweite Ast (Lösungen mit weniger Wasser) nicht weiter als 25°, weil bald $Fe_2Cl_6.5H_2O$ auftrat, wodurch in beiden Fällen die Lösungen zu den Krystallgemischen erstarrten, welche bereits in D und F hätten auftreten sollen.

Da der stabile Teil der Löslichkeitskurve sich also nur ausstreckt über DEF (von 27°4 und von 30° bis 32°5), ist es sehr begreiflich, dass ohne systematische Untersuchung der Kurven dieses Hydrat kaum aufgefunden werden konnte.

Die Krystallisationsfähigkeit dieses Hydrates hält die Mitte zwischen denjenigen der benachbarten Hydrate. Die Krystalle sind immer deutlich geformt, doch viel kleiner als beim fünften Hydrate, und bilden ziemlich fest verwachsene Aggregate.

Mikroskopische Beobachtung zeigte, dass sie, wie das Hydrat mit $12H_2O$, monoklin sind. Obwohl die mikroskopischen Krystalle nicht viel dunkler sind, als die des zwölften Hydrats, sind sie davon leicht in polarisiertem Lichte zu unterscheiden, da sie einen äusserst starken Dichroïsmus zeigen, wobei die Farben wechseln zwischen gelb und blau [2].

In grösseren Krystallmassen wird die Farbe ziemlich dunkel, so dass die Krystalle dann leicht mit $Fe_2Cl_6.5H_2O$ verwechselt werden können; speziell inmitten der dunklen gesättigten Lösung. Wirft man aber ein Krystall ins Wasser, so zeigt es sich von viel hellerer Farbe. Ein anderer Unterschied ist die Wasseranziehung. Während die Krystalle von $Fe_2Cl_6.12H_2O$ in Zimmerluft sehr lange unverändert bleiben, und diejenigen von $Fe_2Cl_6.5H_2O$ ausserordentlich zerfliesslich sind, zerfliessen die Krystalle von $Fe_2Cl_6.7H_2O$ ziemlich langsam und bedecken sich dann

[1] Es ist sehr merkwürdig, dass dieser Schmelzpunkt niedriger ist, als derjenige des Hydrates mit $12H_2O$. Ich habe vor einiger Zeit eine ähnliche Merkwürdigkeit beim Al_2Br_6 beobachtet, das wasserfrei bei 95°, hydratisiert noch nicht bei 100° schmilzt (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **8**, 268. 1889).

[2] Dieser Dichroïsmus gleicht demjenigen, den man bei den Mischkrystallen von Eisenchlorid und Salmiak beobachtet. Siehe meine vorige Abhandlung, diese Zeitschr. **10**, 155.

gewöhnlich sehr bald mit einem Überzug von gelbem $Fe_2Cl_6.12H_2O$, wonach das Zerfliessen aufhört.

Wenden wir uns jetzt wieder zur Löslichkeitskurve von $Fe_2Cl_6.5H_2O$. Sie wurde bereits festgestellt bis zum Schmelzpunkte dieses Hydrates bei 56°. Lösungen, welche weniger als 5 Mol. H_2O enthalten, lassen sich am besten durch Auflösen von wasserfreiem Fe_2Cl_6 in geschmolzenem $Fe_2Cl_6.5H_2O$ bereiten. Auch wenn man nur wenig Fe_2Cl_6 darin löst, sieht man bei Abkühlung sich bald eine körnige Krystallisation ausscheiden, die sich von den Krystallen vom fünften Hydrate nicht allein durch die Form, sondern auch durch die Farbe deutlich unterscheiden. Die Farbe ist nämlich viel heller rot.

Je mehr Fe_2Cl_6 man in Lösung bringt, je höher steigt die Temperatur, bis zu welcher die neuen Krystalle neben der Lösung bestehen bleiben. Kühlt man die Lösung ab, so vermehren sie sich; fährt man damit aber fort, so erstarrt plötzlich die Lösung unter Temperaturerhöhung, indem sich neben den neuen Krystallen auch solche von $Fe_2Cl_6.5H_2O$, und in grosser Menge, ausscheiden. Ich habe diese Erstarrung niemals unterhalb etwa 40° ausbleiben sehen. Vielfach tritt sie bereits bei + 50° auf. Die Schmelztemperatur des Gemisches ist 55°. Die entstehende Lösung hat die Zusammensetzung $100H_2O = 20{\cdot}32Fe_2Cl_6$. Sie ist also nur wenig reicher an Fe_2Cl_6 als das fünfte Hydrat, daher auch bei der Erstarrung zu diesem und dem neuen Hydrate die Menge des auftretenden $Fe_2Cl_6.5H_2O$ sehr gross ist. Offenbar gehört die Lösung bei 55° zum zweiten Ast der Löslichkeitskurve des fünften Hydrates. Sein stabiler Teil läuft daher nur von $G-H$ (56° bis 55°). Unterhalb 55° tritt das neue Hydrat so schnell auf, dass mir die Bestimmung anderer Punkte nicht gelungen ist.

Die Kurve des neuen Hydrates wurde bis zu seinem Schmelzpunkt verfolgt. Dieser Punkt und die Zusammensetzung des neuen Hydrates wurden so genau wie möglich bestimmt durch wiederholtes Abgiessen der gesättigten Lösung. Der Schmelzpunkt wurde gefunden bei 73°5, für die Zusammensetzung der Krystalle, die durch Ausschleudern so viel wie möglich von der geschmolzenen Masse befreit waren:

$$Fe_2Cl_6.4H_2O.$$

Analyse: Von 4·0572 g wurde $^1/_{10}$ titriert, $^1/_{10}$ mit NH_3 präzipitiert. Gefunden: 6·14 Äq. Chlor = 1·023 Mol. Fe_2Cl_6 = 332·4 mgr. Fe_2Cl_6,
163·4 mgr. Fe_2O_3 = 331·2 mgr. Fe_2Cl_6.

Nach der Chlorbestimmung käme auf $1Fe_2Cl_6$: $3{\cdot}98H_2O$.
„ „ Eisen „ „ „ „ : 4·05 „

Nach mikroskopischer Betrachtung gehören die Krystalle des vierten Hydrates[1]) zum rhombischen System[2]). Im polarisierten Lichte zeigen sie einen Pleochroïsmus von gelb bis braun.

Die Lösungen bis zum Schmelzpunkte des $Fe_2Cl_6.4H_2O$ werden dargestellt durch die Kurve *RHI*.

Bringt man noch mehr wasserfreien Fe_2Cl_6 in Lösung, so bekommt man Flüssigkeiten, welche mit $Fe_2Cl_6.4H_2O$ wieder bei niedrigeren Temperaturen als beim Schmelzpunkt bestehen können.

Diese Lösungen bilden wiederum einen zweiten Ast der Löslichkeitskurve, welche verfolgt werden konnte von 73°5 bis 66° (Kurve *IK*), mit steigendem Eisengehalte.

Unterhalb 66° kann wieder völlige Erstarrung eintreten, indem die Lösung sich in $Fe_2Cl_6.4H_2O$ und Fe_2Cl_6 teilt, wobei die Temperatur bis zu 66° steigt.

Man konnte also erwarten, dass die Löslichkeitskurve des wasserfreien Fe_2Cl_6 sich bei 66° an den zweiten Ast der Kurve des vierten Hydrats anschloss. Dies ist auch der Fall. Die mit $Fe_2Cl_6.4H_2O$ bei 66° gesättigte Lösung kann auch neben Fe_2Cl_6 bestehen, und bei höheren Temperaturen ändert sich ihre Zusammensetzung nur wenig, so dass die Löslichkeitskurve für das wasserfreie $FeCl_6$ (*KL*) beinahe horizontal verläuft.

Unterhalb 66° sollten diese Lösungen gleichfalls zum Gemische mit $Fe_2Cl_6.4H_2O$ erstarren, aber die Erstarrung kann bisweilen bis etwa 45° ausbleiben.

Die Kurve *KL* ist nicht weiter als 100° verfolgt. Bereits bei niedrigeren Temperaturen fängt eine geringe Zersetzung an, merkbar am Chlorgeruche. Weitere Bestimmungen würden daher nur in verschlossenen Gefässen möglich sein. Da der Schmelzpunkt des Fe_2Cl_6 nicht bekannt ist, jedenfalls sehr hoch liegt, und neue Erscheinungen nicht

[1]) Nachdem die Zusammensetzung bekannt geworden war, habe ich versucht, sie zu bereiten durch weiteres Verdampfen der Lösung. Es zeigte sich, dass man auf dem Wasserbade nicht viel weiter kommt als 5 Mol. H_2O, es sei denn, dass man trockne Salzsäure in die Lösung leitet. Die sich bei Abkühlung ausscheidenden Krystalle vom vierten Hydrate hätten dann aber zu viel der Mutterlauge mit überschüssigem HCl eingeschlossen, um viel Ausbeute an reinem Produkt erlangen zu können.

[2]) Diese Bestimmung gelingt natürlich nur, nachdem man mit der Erwärmungsvorrichtung das fünfte Hydrat bei 55° hat wegschmelzen lassen. Zusatz von Salzsäure kann aber diese Temperatur sehr viel erniedrigen. Die Mitteilungen über die Krystallsysteme verdanke ich wieder der Beobachtung des Herrn Dr. Schröder van der Kolk.

zu erwarten waren, habe ich diesen letzten Teil der Löslichkeitskurven nicht weiter bestimmt.

Dagegen habe ich einige Versuche gemacht, um bei sehr niedrigen Temperaturen die Löslichkeitskurven zu vollenden. Die Löslichkeit des $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ wurde dazu bis zu -40^0 bestimmt, und ebenso die Lösungen, welche mit Eis in Gleichgewicht standen bis -40^0. Letztere geben die Kurve AB. Der kryohydratische Punkt B, welcher aus der Durchschneidung der Eiskurve mit der Löslichkeitskurve des zwölften Hydrates resultieren würde, konnte aber nicht mit Genauigkeit festgestellt werden. Je niedriger die Temperatur wird, um so langsamer setzt sich das Hydrat mit der Lösung ins Gleichgewicht, und seine Ausscheidung fordert speziell ausserordentlich viel Zeit. Während daher durch Verlängerung der bekannten Teile beider Kurven der Durchschnittspunkt mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit sich bei -55^0 [1]) und der Konzentration: 2·75 Mol. Fe_2Cl_6 ergeben würde, konnte bei Abkühlung unterhalb -50^0 an einer Lösung, die sowohl mit Eis als mit $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ in Berührung war, wohl ein fortwährendes Zäherwerden, aber keine plötzliche Erstarrung beobachtet werden, sogar nicht bei Abkühlung bis -75^0 [2]).

Nachdem ich im vorigen das Verhalten des Eisenchlorids gegenüber Wasser im allgemeinen dargelegt habe, wende ich mich zur Besprechung einiger besonderen Punkte.

II. Form der Löslichkeitskurven.

Die Löslichkeitskurven aller Hydrate des Eisenchlorids bieten die Erscheinung, dass sie aus zwei Ästen bestehen, welche im Schmelzpunkt zusammenkommen, so dass bei Temperaturen unterhalb dem Schmelzpunkte zweierlei gesättigte Lösung möglich ist, eine mit mehr und eine mit weniger Wasser, als im festen Hydrate enthalten ist.

Derartigen Fällen bin ich in der Kategorie der Salzhydrate zum ersten Male beim Chlorcalciumhexahydrat [3]) begegnet. Die Kurve für

[1]) Es sollte sich also bei Mischung von $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ und Eis eine vorzügliche Kältemischung ergeben. Die Lösung des Salzes geht aber viel zu langsam von statten, um praktisch verwendbar zu sein. Während das mögliche Temperatur-Minimum mit demjenigen des Chlorcalcium-Eisgemisches übereinstimmt, erreicht man beim letzteren leicht und schnell -40^0, beim ersteren nur schwierig und langsam -25^0.

[2]) Die Temperaturen bis -30^0 wurden hergestellt mit dem Kältegemisch Chlorcalciumhexahydrat und Eis; die niedrigeren Temperaturen mittelst Alkohol und fester Kohlensäure.

[3]) Rec. Trav. Chim. **8**, 7. 1889 und diese Zeitschr. **4**. 34. 1889.

die Lösungen mit weniger Wasser dehnte sich dabei aber nur um einen Grad unterhalb des Schmelzpunktes aus. Wäre sie zu gleicher Zeit kein unentbehrliches Glied zur Erklärung des gesamten Verhaltens der unterschiedenen Hydrate gewesen, so wäre die Realität derartiger unerwarteter Lösungen vielleicht angezweifelt worden.

Für mich war die Existenz solcher Lösungen aber nur ein Spezialfall einer allgemeinen Erscheinung. Nachdem ich diese bei den Gashydraten beobachtet hatte, zeigte Prof. van der Waals durch eine thermodynamische Ableitung, dass sie bei den Gleichgewichten, die sich bei Systemen aus zwei Stoffen zwischen einem festen Körper, einer Flüssigkeit und Dampf herstellen, allgemein erwartet werden konnten, und dass daher die Kurve, welche die Zusammensetzung solcher Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen angiebt, aus zwei Ästen bestehen kann, welche bei der Schmelztemperatur der festen Verbindung zusammentreffen. Diese Folgerung bliebe auch bestehen, wenn man statt des Gleichgewichtes beim Dampfdrucke ein solches bei konstantem Drucke zwischen den festen und flüssigen Phasen allein in Betracht zog.

Ich habe denn auch am Schlusse meiner Abhandlung, in der ich diese Theorie auf meine Beobachtungen anwandte [1]), bereits auf die Möglichkeit hingewiesen, dass neben Salzhydraten gesättigte Lösungen mit weniger Wasser würden bestehen können. Man konnte aber zuvor nicht wissen, ob nicht irgend welche Ursachen diese Erscheinung bei den Salzhydraten nur selten zum Vorschein kommen liessen. Ich wies darauf hin, wie solche Ursachen in dem Umstande liegen können, dass eine grosse Anzahl Salzhydrate keinen Schmelzpunkt besitzen, weil sie sich, bevor dieser erreicht wird, in ein wasserärmeres Hydrat zersetzen. Da ich aber die Erscheinung auch beobachtet hatte beim $NH_4Br.3NH_3$, einer Salzverbindung, worin das NH_3 eine dem Wasser ganz analoge Rolle spielt, war ich keinen Augenblick in Zweifel darüber, dass die Erscheinung auch bei Salzhydraten auftreten konnte, und zwar wahrscheinlich am besten bei solchen, die einen Schmelzpunkt aufweisen.

In nächster Zeit wurde die Beobachtung beim $CaCl_2.6H_2O$, nicht an anderen Salzen bestätigt. Ich konnte aus Engels Beobachtungen allein ableiten, dass eine wasserärmere Lösung beim $ZnCl_2.3H_2O$ existenzfähig sein musste, und aus eigenen Beobachtungen, dass solches beim Hydrate von Al_2Br_6 [2]) der Fall sein muss. In jüngster Zeit fand ich eine neue Andeutung dafür in Amats Untersuchungen [3]) über die

[1]) Rec. 5, 407. 1886. [2]) Rec. 8, 268. 1889.
[3]) Ann. Chim. Phys. Nov. 1891.

Phosphite. Das Salz $NaH_2PO_3 . 2^1/_2 H_2O$ kann nach ihm (l. c. S. 300) nämlich auch aus Lösungen mit weniger als $2^1/_2 H_2O$ krystallisieren. Da es überdies einen Schmelzpunkt bei 42° zeigt, müssen hier notwendig die beiden Teile der Kurve zu realisieren sein.

Auch wurden die beiden Kurventeile an anderen Stoffen, als Salzhydraten, aufgefunden. Herr Stortenbeker[1]), im hiesigen Laboratorium, wies sie nach bei den Verbindungen JCl und JCl_3, und Herr Pickering[2]), der von meiner Untersuchung über das Chlorcalcium Kenntnis hatte, zeigte bei den Schwefelsäure-Hydraten $SO_3 . 5H_2O$ und $SO_3 . 2H_2O$ die Existenz zweierlei gesättigter Lösung, sogar über ein sehr grosses Temperaturintervall, und beim $SO_3 . H_2O$ bereits die Andeutung der Existenz des zweiten Kurventeiles, an. Es ist sehr merkwürdig, dass die zwei Kurventeile für das Hydrat $SO_3 . 2H_2O$ bereits 1875 durch eine Untersuchung von Pfaundler und Schnegg bekannt geworden, aber seitdem in Vergessenheit geraten waren[3]).

Das jetzige Beispiel des Eisenchlorids zeigt, dass die Existenz von wasserärmeren Lösungen auch bei Salzhydraten nicht eine so ganz ungewohnte Erscheinung bleiben wird. Speziell die Hydrate mit 12 und mit $4H_2O$ zeigen den zweiten Ast der Löslichkeitskurve über ein ziemlich grosses Temperaturintervall. Unter den leicht löslichen Salzhydraten giebt es daher ungezweifelt noch viele, welche ebenfalls bei systematischer Untersuchung diesen zweiten Ast zeigen werden.

Der einzige Punkt, der eine Diskussion[4]) veranlasst hat, war die Weise, in der die beiden Kurvenäste im Schmelzpunkt zusammentrafen. Während ich beim Chlorcalciumhexahydrat sie als zusammen eine kontinuierliche Kurve bildend dargestellt hatte, meinte Herr le Chatelier,

---

[1]) Rec. **7**, 152 und diese Zeitschr. **3**, 11. 1888.

[2]) Journ. Chem. Soc. **57**, 338. 1890.

[3]) Wiener Sitzungsber. **71**, 382. Pickering erwähnt die Untersuchung nicht, obwohl sie im grossen und ganzen mit der seinigen übereinstimmt, bis auf die Kurve für $SO_3 . 5H_2O$, welches Hydrat von Pickering neu aufgefunden wurde. Ebenso wird die Untersuchung nicht erwähnt in Michaëlis' Lehrbuch (1878) und Fehlings Handwörterbuch (1890). Ich fand sie zuerst in Lehmanns Molekularphysik I, 743 und nachher im neuen Handbuch von Dammer (1892). Pfaundler zauderte noch ein wenig, ob beide Kurventeile zum nämlichen Hydrate $SO_3 . 2H_2O$ gehörten, weil die Analysen der ausgeschiedenen Krystalle ziemlich grosse Abweichungen aufwiesen, wenn die Zusammensetzung der Lösung sich von der des reinen Hydrates entfernte. Das Beispiel blieb vereinzelt und unbeachtet stehen, und gab keine Anleitung zu allgemeineren Folgerungen.

[4]) Compt. rend. **108**, p. 565, 744, 801, 1013, 1015.

dass die beiden Aste im Schmelzpunkte sich unter einem Winkel schneiden mussten.

Die Untersuchung der Eisenchloridhydrate giebt keine Veranlassung zur Wiederaufnahme dieser Diskussion. Hängt es doch viel von der Wahl der Skala ab, ob ein Winkel oder eine Krümmung im Schmelzpunkt zum Ausdruck kommt. Infolge der Diskussion hatten wir daher auch beiden anerkannt, dass schliesslich diese Frage nicht mit völliger Sicherheit experimentell zu erledigen ist. Wiewohl denn auch jetzt die Kurve für $Fe_2 Cl_6 . 4 H_2 O$ die Krümmung in Schmelzpunkte sehr wahrscheinlich macht, sehe ich nach wie vor den strengen Beweis, dass es dort einen kontinuierlichen Krümmungswechsel und keine scharfe Begegnung giebt, nur in der Ableitung aus der thermodynamischen Formel von van der Waals, nach welcher im Schmelzpunkt[1]) eine vertikale Tangente bestehen soll.

Herr le Chatelier hatte gegen diese Formel einige Bedenken angeführt, welche ich meine widerlegt zu haben. Daher wurde die Frage nach ihrer Gültigkeit zurückgeführt auf die Frage über die Sicherheit thermodynamischer Ableitungen überhaupt.

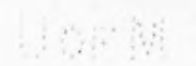
In zweiter Linie gründete er seine Bedenken auf die Überlegung, dass im Schmelzpunkte des Hydrates plötzliche Änderung des Lösungsmittels aufträte. Ich konnte auch diese Auffassung nicht teilen.

Neuerdings[2]) ist letztere Ansicht nochmals ausführlich widerlegt durch Prof. Lorentz. Man konnte nämlich die beiden Löslichkeitskurven auch betrachten als die Kurven der Schmelzpunktserniedrigungen des Hydrates, die durch Zusatz der einen oder der anderen Komponente veranlasst sind. Nach dieser Betrachtung hätte es auch das Ansehen, als ob die beiden Kurven unabhängig voneinander wären. Herr Lorentz hat nun auseinandergesetzt, wie die Ableitung der Gesetze für die Gefrierpunktserniedrigung nicht mehr angeht, wenn zum schmelzenden Körper eine seiner Bestandteile hinzugefügt wird, weil man diesem keine besondere Existenz neben den Molekülen des geschmolzenen Körpers zuerkennen darf. Ich glaube deshalb den kontinuierlichen Übergang der beiden Äste der Löslichkeitskurve beim Schmelzpunkte als endgültig erwiesen betrachten zu können.

---

[1]) Eigentlich ist dieser Punkt noch ein wenig vom Schmelzpunkte verschieden. Auf diesen Umstand ist auch in der Diskussion Bezug genommen. Ich hoffe darauf in kurzem noch zurückzukommen, daher lasse ich diese Sache jetzt ruhen.

[2]) Siehe die Abhandlung Stortenbekers: diese Zeitschr. **10**, 194.



III. Übersicht der Kurven für stabiles und labiles Gleichgewicht. Übersättigung.

Bei der Beschreibung der Löslichkeitsbestimmungen sind wir mehreren Kurven begegnet, von denen ein Teil labilen Gleichgewichten entsprach. Es erübrigt daher noch das gesamte Ergebnis der Untersuchung sowohl für die stabilen als für die labilen Gleichgewichte darzustellen.

Die stabilen Gleichgewichte zwischen den unterschiedenen festen Körpern und Lösung werden dargestellt durch die geschlossene Kurvenreihe *ABCDEFGHIKL*.

Die verschiedenen Kurven *AB*, *BCD*, *DEF*, *FGH*, *HIK* und *KL*, für die Lösungen im Gleichgewicht respektiv mit Eis, $Fe_2Cl_6 12H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 4H_2O$ und Fe_2Cl_6 anhydrisch, begegnen einander, je zwei und zwei, in den Punkten *B*, *D*, *F*, *H*, *K*. Alle diese Punkte haben ähnliche Bedeutung. Nicht allein stellen sie die Zusammensetzung der Lösungen dar, welche mit zwei nach der Reihe aufeinander folgenden festen Verbindungen zu gleicher Zeit im Gleichgewicht sein können, sondern die Zusammensetzung in jedem dieser Punkte liegt auch zwischen denjenigen dieser beiden Körper. Dies ist eine notwendige Folge des Umstandes, dass in allen diesen Punkten stets der zweite Ast der Löslichkeitskurve des höchsten und der erste Ast der Löslichkeitskurve des nächst niedrigen Hydrates zusammentreten. Wenn man nämlich als ersten Ast den Kurventeil für Lösungen mit mehr, und als zweiten Ast den Teil für Lösungen mit weniger Wasser, als im festen Körper enthalten ist, auffasst, kann man auch die Eiskurve *AB* als zweiten, die Kurve für Fe_2Cl_6 als ersten Ast der allgemeinen Löslichkeitskurve auffassen. Nur sind natürlich in letzteren beiden Fällen die anderen Äste nicht möglich.

Wegen der angedeuteten Zusammensetzung müssen nun die betreffenden Lösungen unterhalb der durch die Punkte *B*, *D*, *F*, *H*, *K* angegebenen Temperaturen zu festen Gemischen der beiden Körper erstarren, welche bei dieser Temperatur mit der Lösung zusammen bestehen können — falls Übersättigung ausgeschlossen wird. —

Nach den in der Tabelle angegebenen Zusammensetzungen dieser Lösungen finden daher in den genannten Punkten folgende Umsetzungen statt:

in B: $24{\cdot}4\,H_2O\,(\text{Eis}) + (Fe_2Cl_6 . 12H_2O) \rightleftarrows (Fe_2Cl_6 = 36{\cdot}4\,H_2O)$
in D: $(FeCl_6 . 12H_2O) + 3{\cdot}06\,(Fe_2Cl_6 . 7H_2O) \rightleftarrows 4{\cdot}06\,(Fe_2Cl_6 = 8{\cdot}23\,H_2O)$
in F: $4{\cdot}14\,(Fe_2Cl_6 . 7H_2O) + (Fe_2Cl_6 . 5H_2O) \rightleftarrows 5{\cdot}14\,(Fe_2Cl_6 = 6{\cdot}61\,H_2O)$

in H: $11{\cdot}5\ Fe_2Cl_6.5H_2O) + (Fe_2Cl_6,4H_2O) \rightleftarrows 12{\cdot}5(Fe_2Cl_6 \sim 4{\cdot}92\,H_2O)$
in K: $6(Fe_2Cl_6.4H_2O) + Fe_2Cl_6 \rightleftarrows 7(Fe_2Cl_6 \sim 3{\cdot}43\,H_2O)$

Bei fortgesetzter Abkühlung einer willkürlichen Lösung des Eisenchlorids muss man daher stets bei einer dieser Temperaturen vollständiger Erstarrung anlangen, ausgenommen wenn die Lösung genau die Zusammensetzung eines der Hydrate hat. Um sich das Verhalten der unterschiedenen Lösungen am übersichtlichsten vorzustellen, denke man sich ihre Konzentration und Temperatur durch einen der Punkte rechts von der angeschlossenen Kurvenreihe angegeben. Bei Abkühlung durchläuft man dann zuerst eine horizontale Linie gleichbleibender Zusammensetzung. Bei einer bestimmten Temperatur wird dieser Linie eine der Kurven begegnen. Übersättigung ausgeschlossen, wird in diesem Augenblicke Ausscheidung des betreffenden festen Körpers anfangen, welche sich fortsetzt, während man die Kurve nach niedrigeren Temperaturen durchläuft, bis man in ihrem Endpunkte anlangt, wo noch ein zweiter fester Körper auftritt. Hätte die anfängliche Lösung genau die Zusammensetzung, durch einen dieser Endpunkte angegeben, so würde natürlich die Erstarrung bei dieser Temperatur sowohl anfangen als beendet werden.

Hätte sie dagegen genau die Zusammensetzung eines Hydrates, so würde sie gänzlich erstarren bei dessen Schmelztemperatur.

Nach obiger Vorstellung (Fig. 1) würden deshalb Lösungen, deren Zusammensetzung und Temperatur durch einen der Punkte, an der linken Seite der angeschlossenen Kurvenreihe gelegen, ausgedrückt wären, nicht bestehen können. Es sind aber auch bei diesem Salze wieder in grossem Massstabe labile Lösungen möglich, und wir begegnen hier daher vielerlei Übersättigungserscheinungen. Es giebt Lösungen, die in Bezug auf ein Hydrat — andere, die in Bezug auf mehrere Hydrate übersättigt sind — solche, die mit einem Hydrate im Gleichgewicht sind, jedoch übersättigt in Bezug auf ein anderes — solche, die nach Aufhebung der Übersättigung teilweise erstarren, — andere, die völlig erstarren.

Ich habe dergleichen Beispiele ausführlich angeführt bei meiner Untersuchung über das Chlorcalcium[1]), bei welcher Gelegenheit ich zuerst die unterschiedenen Übersättigungserscheinungen systematisch geordnet habe. Durch richtige Betrachtung der Lage des Punktes, welcher eine gegebene Lösung bei bestimmter Temperatur vorstellt, gegenüber der Lage der Kurventeile stabilen oder labilen Gleichgewichts kann

[1]) Rec. **8**, 36 u. s. w. und diese Zeitschr. **4**, 39.

jeder sich leicht eine Vorstellung machen vom möglichen Verhalten einer solchen Lösung.

Inbetreff des Umstandes, dass im jetzigen Fall die zweiten Äste der Löslichkeitskurven so häufig und ausgedehnt auftreten, will ich aber noch darauf hinweisen, dass diese beiden Kurvenäste alle Punkte umschliessen, welche Lösungen vorstellen, übersättigt in Bezug auf das betreffende Hydrat. Eine horizontale Linie, welche die Zusammensetzung dieses Hydrates angiebt und zu dessen Schmelzpunkte führt, teilt dabei das umschlossene Gebiet in zwei Teile; der eine umfasst die Lösungen, deren Zusammensetzung nach Aufhebung der Übersättigung zu einer übergeht, die zum ersten Ast der Löslichkeitskurve gehört — der andere umfasst solche, deren Zusammensetzung zu einer übergeht, die zum zweiten Aste gehört.

Diese Betrachtung kann förderlich sein zum rechten Verständnis der Erscheinungen, zumal hinter den Punkten B, D, F etc., wo die Gebiete der übersättigten Lösungen zweier Hydrate übereinander greifen. Nachstehende Figur kann dies verdeutlichen.

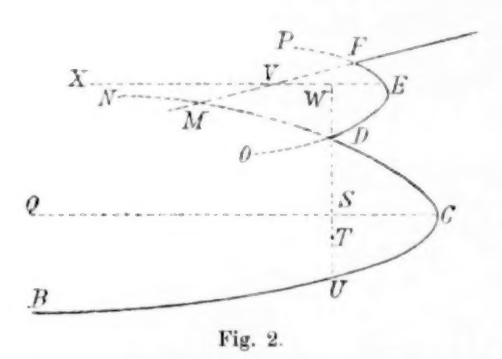


Fig. 2.

Die Linie QC giebt die Zusammensetzung des Hydrates $Fe_2Cl_6 \cdot 12 H_2O$ ($100 H_2O \, 8.33 Fe_2Cl_6$), die Kurve XE solche des Hydrates $Fe_2Cl_6 \cdot 7 H_2O$ ($100 H_2O \, 14.3 Fe_2Cl_6$) an. Das Gebiet QCB umfasst also Lösungen, welche nur übersättigt sind in Bezug auf das zwölfte Hydrat. So wird z. B. eine Lösung T $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ ausscheiden können, bis bei gleichbleibender Temperatur ihre Zusammensetzung diejenige des Punktes U erreicht hat. Die Figur deutet gleichfalls an, dass die Mengen des ausgeschiedenen Hydrates und der resultierenden Lösung sich verhalten wie $TU : TS$.

Ebenso werden alle Lösungen des Gebietes QCN durch Ausscheidung von $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ führen zu Punkten des zweiten Kurven-

astes CN. Während aber diejenigen des Gebietes SCD durch diese Ausscheidung zu stabilem Zustande gelangen, ist dem nicht so mit den Lösungen des Gebietes $QSDN$. Diese werden durch Ausscheidung von $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ eine Zusammensetzung erlangen, korrespondierend mit irgend welchem Punkte der Kurve DN. Alle Punkte der Kurve DN liegen nun aber innerhalb des Gebietes XEO der Lösungen, welche übersättigt sind in Bezug auf $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$.

Kommt diese Verbindung auch zur Ausscheidung, dann würde dadurch eine Änderung der Lösung in der Richtung DO veranlasst werden, wodurch aufs neue $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ sich ausscheiden muss. Die wechselnde Ausscheidung beider Hydraten wird also schliesslich zur völligen Erstarrung der Lösung führen. Es giebt aber auch noch einen Unterschied zwischen den Gebieten $QSDO$ und ODN. Bei Lösungen aus dem ersten Gebiete muss zuerst das zwölfte Hydrat sich ausscheiden, bevor das siebente auftreten kann; bei Lösungen aus dem zweiten Gebiete ist die Reihenfolge willkürlich, weil sie bereits vom Anfange an in Bezug auf beide Hydrate übersättigt sind. Lösungen aus dem Gebiete $XWDN$ müssen dagegen zuerst das siebente Hydrat ausscheiden, bevor sie übersättigt werden in Bezug auf das zwölfte. Alle Lösungen aus dem Gebiete $QSDWX$ erstarren schliesslich zu einem Gemische mit 12 und $7 H_2O$. An der anderen Seite von XE kommen ähnliche Verhältnisse zwischen den Hydraten mit 7 und $5 H_2O$ vor, als wir zwischen XE und QC begegnet sind bei den Hydraten mit 12 und $7 H_2O$. Wie weit die labilen Gebiete überhaupt verwirklicht werden können, ist nur experimentell zu erledigen und ist nicht genau anzugeben, weil der Anfang der Ausscheidung eines festen Körpers von vielen Zufälligkeiten abhängt.

Im allgemeinen zeigte sich aber, dass das Hydrat mit $7 H_2O$ sehr schwierig auftritt. Durch diesen Umstand haben die Kurven FM und DN für die Hydrate mit 5 und $12 H_2O$ so weit verfolgt werden können, dass sie einander auch noch begegnen bei 15° ungefähr, in einem Punkte, der einer Zusammensetzung $100 H_2O = 13.3 Fe_2Cl_6$ entspricht. Neben einer solchen Flüssigkeit können also die Hydrate mit 5 und $12 H_2O$ zusammen bestehen, unterhalb 15° muss sie zu einem Gemisch beider erstarren, und umgekehrt müssen beide Hydrate einander oberhalb 15° verflüssigen.

Letztere Erscheinung war gelegentlich bereits von Fritsche beobachtet. Man sieht jetzt, dass ein Zusammenbestehen der Hydrate mit 5 und $12 H_2O$ unterhalb 15° und ihre Verflüssigung oberhalb 15° nur stattfindet unter der Voraussetzung, dass das Hydrat mit $7 H_2O$

nicht auftritt, denn der Durchschneidungspunkt der Kurven FM und DN liegt im Gebiete der Lösungen, welche im normalen Falle zu einem Gemisch der Hydraten mit 7 und $12 H_2O$ erstarren müssen.

So viel ich weiss, haben wir hier ein erstes Beispiel, dass zwei nicht aufeinander folgende Hydrate zusammen bestehen können, neben Lösung, sei es nur in labilem Gleichgewichte. Da Fritsche letztere Thatsache nicht bekannt war, zog er eben den unrichtigen Schluss, dass es zwischen diesen beiden Verbindungen weiter keine andere gab. Die Möglichkeit des Zusammentreffens zweier nicht aufeinander folgenden Hydraten in stabilem Gleichgewicht habe ich gelegentlich meiner Untersuchung über das Chlorcalcium diskutiert[1].

Eine besondere Stelle nehmen noch die im Gebiete XVM enthaltenen Lösungen ein. Da die Kurve für die gesättigten Lösungen des fünften Hydrates von V abwärts zu Lösungen führt, welche noch mehr Wasser enthalten als das siebente Hydrat, sind alle Lösungen im genannten Gebiete, sowohl in Bezug auf das Hydrat mit 5, als auf das mit $7 H_2O$ übersättigt. Ist ersteres bereits anwesend, und tritt daneben das zweite auf, dann wird es von der Menge des fünften Hydrats abhängen, ob dieses mit dem siebenten Hydrat oder letzteres mit Lösung übrig bleibt, welche dann noch übersättigt ist in Bezug auf das zwölfte Hydrat.

Etwas dergleichen würde auch noch auftreten können, wenn die Kurve DN bei niedrigeren Temperaturen die Linie XE überschritt, und also Lösungen neben dem Hydrate mit $12 H_2O$ möglich würden, welche noch weniger Wasser enthielten als das Hydrat mit $7 H_2O$.

Schliesslich noch eine Bemerkung über die Definition der Übersättigung. Um auch solche Lösungen zu umfassen, deren Zusammensetzung nach Aufhören der Übersättigung ausgedrückt wird durch einen Punkt der neuen Löslichkeitskurve, hatte ich folgende Definition vorgeschlagen[2]: „eine Lösung ist übersättigt in Bezug auf einen festen Körper, wenn ihre Konzentration eine solche ist, wie sie mit diesem Körper bei einer höheren Temperatur im Gleichgewicht bestehen kann". Herr Budde, der eine vorzügliche Übersicht der neu errungenen Gesichtspunkte gab[3], bemerkt dazu, dass ich dabei die Fälle übersehen hatte, in denen die gesättigte Lösung mehr Wasser enthält als der feste Nukleus, und die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Er hat darin vollkommen recht, auch habe ich selbst solche Fälle be-

[1] Rec. 8, 75 etc.
[2] Rec. 8, 36; diese Zeitschr. 4, 40.
[3] Naturw. Rundschau 1892, S. 82.

obachten können am Thoriumsulfat[1]). Ich kann daher gerne der von ihm vorgeschlagenen Definition beistimmen: „eine Lösung ist übersättigt in Bezug auf einen bestimmten festen Körper, wenn sie in Berührung mit demselben bei der gegebenen Temperatur eine weitere Menge dieses Körpers absetzt. Solche Lösung enthält daher mehr Salz als die gesättigte Lösung, wenn diese bei gleicher Temperatur mehr Wasser enthält als der feste Körper und umgekehrt.“

Diese Definition ist der einfachst mögliche Ausdruck der Thatsache, dass: soll eine Lösung fähig sein, einen festen Körper auszuscheiden, so muss ihre Zusammensetzung eine intermediäre sein zwischen derjenigen des festen Körpers und seiner bei der gegebenen Temperatur gesättigten Lösung.

IV. Dampfdrucke.

Zur vollständigen Kenntnis der Gleichgewichte wäre auch noch eine Untersuchung über die Dampfdrucke der verschiedenen Systeme nötig. Ich habe dergleichen umfassende Untersuchungen, wie ich sie am Beispiel des Chlorcalciums angestellt habe, hier nicht ausgeführt, sondern nur ein paar Bestimmungen bei 15° gemacht. Nach Analogie der Resultate genannter Untersuchung lässt sich aber auch hier leicht ein Schema des Verlaufs der Dampfdruckkurven entwerfen. Den zwei Ästen der Löslichkeitskurven eines Hydrates würden wieder zwei Äste der Dampfdruckkurve seiner gesättigten Lösung entsprechen. Ohne Zweifel würde dabei der Kurventeil für die wasserreicheren Lösungen bei allen Hydraten nahe am Schmelzpunkte ein ähnliches Druckmaximum zeigen, wie ich dieses zuerst beim $CaCl_2.6H_2O$ beobachtet habe[2]) und dessen Lage in Übereinstimmung war mit der Temperatur, wobei die Verdampfungswärme der gesättigten Lösung durch Null geht.

Bei den Temperaturen B, D, F, H, K würden sich aber nicht allein die zwei Dampfdruckkurven begegnen für die gesättigten Lösungen zweier fester Körper, sondern von diesen Punkten abwärts würde sich je eine dritte Kurve erstrecken für die Dampfdrucke dieser beiden festen Körper, wenn sie zusammen anwesend sind. Auch dieses Verhalten ist am Beispiel des Chlorcalciums deutlich gezeigt.

Von den nämlichen Punkten aus werden viertens die Kurven sich erstrecken, welche das Gleichgewicht zwischen Lösung und den beiden festen Körpern bei wachsendem Drucke angeben. Weil in den hiesigen

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 198.

[2]) Rec. **8**, 58 und 100 und diese Zeitschr. **4**, 46 und 52.

Beispielen bei Wärmezufuhr in allen Punkten gleichzeitige Schmelzung der beiden festen Körper stattfindet und dieser Vorgang mit Ausdehnung verknüpft ist, werden diese neuen Kurven alle nach höheren Temperaturen verlaufen [1]).

Diese Durchschnittspunkte sind also neue Beispiele vierfacher Punkte; d. h. sie geben die einzigen Temperaturen und Drucke an, wobei vier Phasen aus Fe_2Cl_6 und H_2O gebildet zusammen bestehen können. Die Kurven gelten jede für drei Phasen, sie umschliessen die verschiedenen Gebiete für die möglichen Systeme zweier Phasen. Wegen der grossen Anzahl möglicher Hydraten wird das gesamte Bild ein sehr kompliziertes.

Ich will davon nur ein Beispiel anführen durch die Betrachtung des Verhaltens bei 15°, wenn man ausgeht von einer verdünnten Lösung von Fe_2Cl_6 und dieser durch Verdampfung Wasser entzieht. Anfangs wird der Dampfdruck der Lösung wenig von derjenigen reinen Wassers unterschieden sein. Nach dem Masse die Lösung konzentrierter wird, erniedrigt sich ihr Dampfdruck kontinuierlich. Wenn sie die Zusammensetzung erreicht hat, welche dem Punkte der Kurve BC für 15° entspricht, tritt $Fe_2Cl_6.12H_2O$ auf und der Dampfdruck bleibt konstant, bis durch Wasserverlust alle Lösung verschwunden und genanntes Hydrat einzig übrig ist.

Nachher kann der Dampfdruck über dem festen Hydrat erniedrigt werden, ohne dass es Wasser abgiebt, bis der Gleichgewichtsdruck des Gemisches der Hydrate mit 12 und mit 7 H_2O erreicht ist. Sobald der Druck im Raum über dem Hydrate mit $12H_2O$ unterhalb der genannten Grenze sinken würde, geht $Fe_2Cl_6.12H_2O$ in $Fe_2Cl_6.7H_2O$ über. Während dieses Übergangs bleibt wieder der Druck konstant. Hernach kann der Druck weiter sinken bis auf eine bestimmte Grenze, wobei $Fe_2Cl_6.5H_2O$ gebildet wird, und nachher ebenso $Fe_2Cl_6.4H_2O$ und schliesslich wasserfreies Fe_2Cl_6.

Ich habe diese verschiedenen Druckgrenzen bestimmt, indem ich die betreffenden Lösungen oder Hydrate hinstellte auf Uhrgläser in Exsiccatoren über Schwefelsäure verschiedener Konzentration in einem Zimmer, dessen Temperatnr auf 15—16° konstant gehalten wurde. Man findet dann bald die Konzentration, wobei Wasser weder abgegeben noch auf-

---

[1]) Daher stimmen eigentlich die Durchschnittspunkte der Druckkurven nicht genau überein mit denjenigen der Löslichkeitskurven. Erstere gehören zu etwas niedrigeren Temperaturen als letztere, weil diese Gleichheit der Lösung bei Atmosphärendruck, jene bei Dampfdruck angeben. Der Unterschied ist aber sehr winzig.

genommen wird, und also den Dampfdruck der Schwefelsäure, welcher also gleich ist demjenigen des betreffenden Systems.

So erhielt ich folgende Werte:

System	Dampfdruck bei 15°
Erste Lösung gesättigt mit $Fe_2Cl_6.12H_2O$	6·0 mm
„ „ „ „ $Fe_2Cl_6.\ 7H_2O$	2·3 „
Feste Mischung beider Hydrate	1·8 „
Zweite Lösung[1]) gesättigt mit $Fe_2Cl_6.12H_2O$	1·4 „
Erste „ „ „ $Fe_2Cl_6.\ 5H_2O$	1·3 „

Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass das trockne Salz $Fe_2Cl_6.12H_2O$ durch Wasserverlust nicht sofort $Fe_2Cl_6.7H_2O$ lieferte. Statt dessen trat wieder Verflüssigung ein, indem die zweite gesättigte Lösung entstand (Druck = 1·4 mm). Einmal ging diese Lösung nach einiger Zeit in die stabile Mischung der Hydrate mit 12 und 7 H_2O über, wobei der Dampfdruck auf 2·3 mm erhöht wurde. Ein anderes Mal verflüssigte sich dagegen das zwölfte Hydrat vollkommen, wonach sofort das fünfte Hydrat auszukrystallisieren begann. Dass diese beiden Erscheinungen unmittelbar aufeinander folgen müssen, wird erklärt durch die fast völlige Gleichheit des Gehaltes bei 15° von der zweiten Lösung des zwölften Hydrats mit der ersten Lösung des fünften (siehe die Kurven *DN* und *FM*).

In Übereinstimmung hiermit war auch der Dampfdruck letzterer nur sehr wenig niedriger (0·1 mm).

Die Umwandlung von $Fe_2Cl_6.12H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserdampfverlust in $Fe_2Cl_6.5H_2O$ nach vorangehender Verflüssigung ist bereits von Fritsche beobachtet. Wiewohl nun jetzige Betrachtungen den Schlüssel zur Erklärung dieser Thatsache geben, bleibt sie nichtsdestoweniger merkwürdig.

Zuerst ist das in dem Umstand gelegen, dass sowohl die zweite Lösung des zwölften, als die erste des fünften Hydrats beide bei 15° labil sind und es sich also zeigt, dass nicht allein durch Abkühlung einer Lösung, sondern auch durch Dampfverlust bei konstanter Temperatur allerlei labile Gleichgewichte aufeinander folgen können.

Zweitens verdient es Beachtung, dass dabei auch in der Reihenfolge der auftretenden festen Verbindungen eine ausfallen kann. Ich lenke darauf umsomehr die Andacht, weil Herr Lescoeur einigen

[1]) Das heisst: die Lösung bei 15°, welche dem zweiten Ast der Löslichkeitskurve gehört.

Zweifel geäussert hat[1]) über die Richtigkeit meiner Beobachtungen am Chlorcalcium, weil er durch Dampfverlust von $CaCl_2.6H_2O$ auf $CaCl_2.2H_2O$ übergegangen war, während ich noch Gleichgewichtsdrucke für die Hydrate mit 6 und 4, und für die mit 4 und $2H_2O$ mitgeteilt hatte. Ohne Zweifel findet daher bei den Chlorcalciumhydraten ähnliches statt, wie beim Eisenchlorid[2]).

Weiter eignet sich das Verhalten des Eisenchlorids bei 15° vorzüglich, um auf bequeme Weise das Bestehen der zweiten gesättigten Lösung zu zeigen. Man braucht nur aus $Fe_2Cl_6.12H_2O$ und Wasser die gewöhnliche gesättigte Lösung darzustellen, und diese über konzentrierte Schwefelsäure hinzustellen. Die Lösung trocknet zuerst ein, nachher bildet sich durch fortgesetzten Wasserverlust die zweite gesättigte Lösung.

Wäre es bequem bei höheren Temperaturen auf diese Weise zu arbeiten, so würde man noch merkwürdigeres Verhalten beobachten können, am meisten zwischen 30° und 32°. Daselbst würde eine verdünnte Lösung durch Wasserdampfentziehung zuerst eintrocknen zu $Fe_2Cl_6.12H_2O$, nachher verfliessen, dann eintrocknen zu $Fe_2Cl_6.7H_2O$, nochmals verfliessen und zum dritten Mal eintrocknen zu $Fe_2Cl_6.5H_2O$; während die ganze Reihenfolge dieser Erscheinungen stabilen Zuständen entsprach.

Niedriger als $5H_2O$ sinkt bei gewöhnlicher Temperatur der Wassergehalt nicht, selbst nicht über konzentrierte Schwefelsäure und nach mehreren Wochen, wie ich mich durch Analyse der trocknen Masse überzeugte.

Man darf daraus schliessen, dass die Umwandlung von $Fe_2Cl_6.5H_2O$ in $Fe_2Cl_6.4H_2O$ nur geschieht, wenn der Dampfdruck unterhalb 0·1 mm sinkt. Dieses Hydrat, und noch weniger das wasserfreie Chlorid, sind deshalb bei gewöhnlicher Temperatur durch Austrocknen nicht darzustellen, es sei denn, dass es noch begieriger wasseranziehende Körper giebt.

Zuletzt ist es nicht schwer aus dem vorstehenden das Verhalten der Hydrate und ihrer Lösungen an gewöhnlicher Zimmerluft abzuleiten. Bei 15° ist der gesättigte Wasserdruck 12 mm. So lange nun die Zimmerluft mehr als halb gesättigt ist, was meistens der Fall ist,

---

[1]) Ann. Chim. Phys., 6. Serie, **19**, 335.

[2]) Es stellt sich daher aufs neue heraus, dass das Studium der gesättigten Lösungen die geeignetste Methode bleibt, um die bestehenden Hydrate aufzufinden. Sind diese und ihre Beziehungen zu einander aufgedeckt, dann bietet die Methode der Aufstellung über verschiedene Schwefelsäuren ein sehr bequemes Mittel zur Bestimmung der Dampfdrucke der unterschiedenen Systeme bei Zimmertemperatur.

werden alle Hydrate und alle ihre gesättigten Lösungen Wasser anziehen, die wasserärmeren am meisten. Nur selten kann man beobachten, dass $Fe_2 Cl_6.12 H_2O$ trocken bleibt. $Fe_2 Cl_6.5 H_2O$ geht gewöhnlich zuerst in Lösung, dann in $Fe_2 Cl_6.12 H_2O$ über, so dass dabei das siebente Hydrat wieder übersprungen wird. $Fe_2 Cl_6.7 H_2O$ kann entweder zerfliessen zur Lösung, oder — was vielfach geschieht — es setzt sich unmittelbar zu $Fe_2 Cl_6.12 H_2O$ um.

V. Lösungswärme.

Für das ganze Temperaturintervall, worüber die Löslichkeitsbestimmungen sich erstrecken, hat sich herausgestellt, dass für alle Hydrate des Eisenchlorids die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt. Dies gilt nicht allein für die Lösungen, welche wasserreicher, sondern auch für solche, welche wasserärmer sind, denn wiewohl bei letzteren der Gehalt an $Fe_2 Cl_6$ mit steigender Temperatur abnimmt, schliesst dieses Verhalten natürlich ein, dass das betreffende Hydrat selbst mit steigender Temperatur stets mehr in Lösung geht. Thermodynamisch lässt sich hieraus ableiten, dass für alle Hydrate die Lösungswärme negativ sein muss.

Als Lösungswärme ist dabei zu nehmen die Lösungswärme des betreffenden Hydrates in einer unendlich grossen Menge seiner gesättigten Lösung. Über die geschichtliche Entwicklung dieses Begriffs verweise ich auf meine Abhandlung über das Chlorcalcium[1]). Da dieser Wert nicht experimentell bestimmt werden kann, habe ich daselbst gezeigt[2]), wie man ihn konstruieren kann in der graphischen Darstellung der Lösungswärmen als Funktionen des Wassergehalts der entstandenen Lösung. Ich hatte die Lösungswärme eines Salzhydrates mit c Mol. H_2O in $(x-c)$ Mol. Wasser bezeichnet mit Q_c^x und diejenige in einer unendlichen Menge Lösung mit $x\,H_2O$ durch $Q_c^{\infty x}$. Kennt man die Q_c^x Werte für zwei nahe liegende Werte von x, so kann man natürlich den Wert $Q_c^{\infty x}$ daraus auch durch Rechnung ableiten. Diesen Weg haben neulich[3]) die Herren van Deventer und van de Stadt eingeschlagen um für mehrere Salze den Wert $Q_c^{\infty x}$ zu berechnen, wenn x den Wassergehalt der bei 18° gesättigten Lösung darstellt.

Die graphische Konstruktion ist aber nicht allein einfacher, sondern setzt auch in den Stand mit einem Blicke zu übersehen, ob die Vorzeichen

[1]) Rec. 8, speziell S. 125.
[2]) Ibidem S. 124 und diese Zeitschr. 4, 60.
[3]) Diese Zeitschr. 9, 43.

der beiden Lösungswärmen — welche ich nach dem Vorschlag der genannten Herren integrale (Q_c^x) und theoretische Lösungswärme ($Q_c^{\infty x}$) nennen will — übereinstimmen oder nicht. Ich habe damals gezeigt, wie bei einzelnen Salzen Unterschiede im Vorzeichen beider Werte möglich sind, und wie diese durch Gestalt und Lage der Kurve für die Lösungswärmen Q_c^x bedingt sind.

Das Chlorcalcium bot dafür bereits Beispiele. Das Hydrat $CaCl_2.2H_2O$ hat negative Werte für die integrale Lösungswärme, wenn $x < 4$, positive Werte, wenn $x > 4$. Die theoretische Lösungswärme bleibt aber noch für grössere x-Werte negativ, wiewohl die Grenze nicht genau bekannt ist. Beim $CaCl_2.4H_2O$ sind die Werte von Q_4^x negativ für $x < 12$, positiv für $x > 12$, man kann aber aus der Kurve ableiten, dass $Q_4^{\infty x}$ bereits negativ ist für $x < 19$. Ich sprach damals schon die Vermutung aus, dass dergleichen Unterschiede bei mehreren hydratbildenden Salzen vorkommen würden, speziell bei ihren wasserärmeren Hydraten, indem die Wahrscheinlichkeit gross war, dass die integrale Lösungswärme dabei von positiv durch Null zu negativ übergehen würde, wenn die zur Lösung benutzte Wassermenge kleiner genommen wurde.

Kurze Zeit nachher fanden die Herren Reicher und van Deventer[1]) ein neues Beispiel beim Kupferchlorid. Die integrale Lösungswärme des Hydrates $CuCl_2.2H_2O$ fanden sie negativ für $x < 13$, positiv für $x > 13$. Aus der Kurve, die ihre Bestimmungen der Q_2^x-Werte darstellt, leite ich ab, dass $Q_2^{\infty x}$ bereits negativ ist für $x < \pm 30$.

Sowohl bei den Chlorcalciumhydraten als beim Chlorkupferhydrate besitzen die bekannten gesättigten Lösungen solche x-Werte, dass die dazu gehörigen Werte von $Q_c^{\infty x}$ negativ sind. Damit erweisen sie sich in Übereinstimmung mit dem thermodynamischen Gesetz, dass diese Lösungswärmen negativ sein müssen, wenn die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt.

Nach diesem Ausflug, der zum rechten Verständnis nötig war, zum Eisenchlorid zurückkehrend, treten hier ähnliche Verhältnisse zu Tage. Das wasserfreie Eisenchlorid und alle seine Hydrate geben Temperatursteigerung beim Lösen in vielem Wasser[2]). Dagegen sollte die theoretische Lösungswärme $Q_c^{\infty x}$ für alle beobachteten x-Werte der unterschiedenen gesättigten Lösungen nach dem thermodynamischen Gesetze negativ sein. Es fragte sich, ob sich dies experimentell erweisen liess.

---

[1]) Diese Zeitschr. 5, 559.

[2]) Thomsen fand für das wasserfreie Chlorid: (Fe_2Cl_6, 2000 H_2O) = + 63·4 grosse Kalorien.

Diese Frage kann bejahend beantwortet werden. Ich konnte mich darüber auf sehr einfache Weise sicher stellen, indem sich zeigte, dass bei Zimmertemperatur für die Hydrate mit 12, 7 und 5 H_2O sehr leicht zu konstatieren ist, dass die Lösungswärme stetig abnimmt, wenn der Gehalt der Lösung an Eisenchlorid steigt, bei einer bestimmten Konzentration null wird und bei noch grösserer Konzentration negativ.

Indem ich den Gehalt zweier Lösungen bestimmte, wovon die eine noch merkbare Wärme, die andere bereits Kälte erzeugte beim Einbringen des betreffenden Hydrates, versuchte ich ungefähr die Konzentration zu bestimmen, für welche die Lösungswärme null ist.

Die Methode kann natürlich nur angenäherte Werte geben, weil während der Auflösung die Konzentration sich ändert.

Eingebrachtes Hydrat	Wassergehalt der Lösung	Thermische Erscheinung	Die gesättigte Lösung bei 15° enthält
$Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$	99 H_2O	giebt einige + Wärme	$21 H_2O$
	64 „	„ „ — „	
$Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$	14 „	„ „ + „	$9 H_2O$
	12·2 „	„ „ — „	
$Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$	15·5 „	„ „ + „	$7·5 H_2O$
	10·1 „	ist thermisch neutral	
	8·4 „	giebt einige — Wärme	

Die Lösung, welche für $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ thermisch neutral ist, enthält daher $\pm 80 H_2O$. Ihr Wassergehalt ist mittelst eines rohen Versuchs nur sehr unsicher zu bestimmen, weil die Wärmetönung des zwölften Hydrates in dieser verdünnten Lösung überhaupt gering ist. In Lösungen mit weniger als 80 H_2O löst sich dieses Hydrat unter Wärmebindung, also auch in der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung, welche 21 H_2O enthält.

Die Lösungswärme in der gesättigten Lösung steht also in Übereinstimmung mit dem steigenden Gehalt der Lösung bei Temperaturerhöhung.

Das nämliche gilt auch für die Hydrate mit 7 und 5 H_2O. Ihre Lösungswärmen werden negativ, wenn die Wassergehalte der Lösungen unterhalb ± 13 und $\pm 10 H_2O$ sinken, während ihre bei 15° gesättigten Lösungen resp. 9 und 7·5 H_2O enthalten. Das thermodynamische Gesetz wird daher auch bei diesen Hydraten aufs neue bestätigt. Zu gleicher Zeit bilden sie ein leicht zu demonstrierendes Beispiel für die Änderung des Vorzeichens der Lösungswärme, wenn die Konzentration der Lösung wechselt.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es giebt vier Hydrate des Eisenchlorids mit 12, 7, 5 und 4 Molekülen Wasser.

2. Die Hydrate mit 7 und 4 H_2O sind neu, die Zusammensetzung desjenigen mit 5 H_2O wurde zuerst sicher gestellt.

3. Ihre Schmelzpunkte wurden festgestellt auf: 37°, 32°5, 56°, 73°5 Unterhalb diesen Schmelzpunkten können sie alle im Gleichgewicht stehen, sowohl mit wasserärmeren als mit wasserreicheren Lösungen. Diese gesättigten Lösungen bilden zwei Äste der Löslichkeitskurve, welche im Schmelzpunkte kontinuierlich ineinander übergehen.

4. Die Kurven für wasserreichere Lösungen eines Hydrats begegnen bei bestimmten Temperaturen den Kurven für wasserärmere Lösungen des nächst höheren Hydrats. Bei diesen Temperaturen erstarren die Lösungen zu Gemischen beider Hydrate. In den äussersten Gemischen treten Eis und wasserfreies Eisenchlorid auf. Die Erstarrungstemperaturen sind —55°, 27°4, 30°, 55°, 66°.

5. Vielerlei Übersättigungserscheinungen sind möglich, die im einzelnen aus der Betrachtung der verschiedenen, durch die Löslichkeitskurven umschlossenen Gebiete abgeleitet werden können.

6. Die Dampfdrucke verschiedener Systeme, stabilen und labilen, bei 15°, wurden bestimmt und geben Rechenschaft vom Verhalten beim Austrocknen und an der Luft.

7. Die Lösungswärmen der Hydrate mit 12, 7 und 5 H_2O bei 15°, gehen mit zunehmender Konzentration der Lösung von positiven zu negativen Werten über. Die Lösungswärmen in der gesättigten Lösung haben negative Werte, und sind daher thermodynamisch in Übereinstimmung mit dem Zuwachs der Löslichkeit bei Temperatursteigerung.

Folgende Tabellen geben eine Übersicht über die erhaltenen Werte in den verschiedenen Bestimmungen.

Zusammensetzung der gesättigten Lösungen.

n' = Anzahl Mol. Fe_2Cl_6 auf 100 Mol. H_2O,
n'' = „ „ H_2O „ 1 „ Fe_2Cl_6.

Eis.

t	n'	n''
0°	0	∞
—10°	1·00	100
—20°·5	1·64	61
—27°·5	1·90	52·6
—40°	2·37	42·2
± —55°	± 2·75	± 36·4

$Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$.

t	n'	n''
20°	11·35	8·81
27°·4	12·15	8·23
32°	13·55	7·38
32°·5	14·29	7·00
30°	15·12	6·61
25°	15·54	6·47

$Fe_2Cl_6 . 5H_2O$.

t	n'	n''
12°	12·87	7·77
20°	13·95	7·17
27°	14·85	6·73
30°	15·12	6·61
35°	15·64	6·40
50°	17·50	5·71
55°	19·15	5·22
56°	20·00	5·00
55°	20·32	4·92

$Fe_2Cl_6 . 4H_2O$.

t	n'	n''
50°	19·96	5·01
55°	20·32	4·92
60°	20·70	4·88
69°	21·53	4·64
72°·5	23·35	4·28
73°·5	25·00	4·00
72°·5	26·15	3·82
70°	27·90	3·58
66°	29·20	3·43

$Fe_2Cl_6 . 12H_2O$.

t	n'	n''
— 55°	± 2·75	± 36·4
— 41°	2·81	35·6
— 27°	2·98	33·6
0°	4·13	24·2
10°	4·54	22·0
20°	5·10	19·6
30°	5·93	16·9
35°	6·78	14·8
36°·5	7·93	12·6
37°	8·33	12·0
36°	9·29	10·8
33°	10·45	9·57
30°	11·20	8·92
27°·4	12·15	8·23
20°	12·83	7·80
10°	13·20	7·57
8°	13·70	7·30

Fe_2Cl_6 - Anhydrid.

t	n'	n''
66°	29·20	3·43
70°	29·42	3·40
75°	28·92	3·46
80°	29·20	3·43
100°	29·75	3·33

Schmelzpunkte.

$Fe_2Cl_6 . 12H_2O$	37°
$Fe_2Cl_6 . 7H_2O$	32°·5
$Fe_2Cl_6 . 5H_2O$	56°
$Fe_2Cl_6 . 4H_2O$	73°·5
Eis + Fe_{12} [1]	± — 55°
$Fe_{12} + Fe_7$	27°·4
$Fe_7 + Fe_5$	30°
$Fe_{12} + Fe_5$ (labil)	± 15°
$Fe_5 + Fe_4$	55°
$Fe_4 + Fe_0$	66°

Lösungswärme.

Eingeführtes Hydrat	Wassergehalt der Lösung	
	positiv	negativ
Fe_{12}	$> 80\ H_2O$	$< 80\ H_2O$
Fe_7	$> 13\ H_2O$	$< 13\ H_2O$
Fe_5	$> 10\ H_2O$	$< 10\ H_2O$

Dampfdrucke bei 15°.

	mm Quecksilber
Fe_{12} mit wasserreicherer Lösung	6·0
Fe_7 „ „ „	2·3
Fe_{12} mit Fe_7	1·8
Fe_{12} mit wasserärmerer Lösung	1·4
Fe_5 mit wasserreicherer „	1·3

[1] Zur Abkürzung für $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ u. s. w.

Leiden, Anorgan. chem. Laboratorium der Universität.

Bemerkungen zu der Arbeit von B. Weinberg:

Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung des Wassers mit der Temperatur.

Von

Th. Lohnstein in Berlin.

Herr Boris Weinberg hat in einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift[1]) eine Arbeit über die Änderung der Kapillaritätskonstante des Wassers mit der Temperatur veröffentlicht, die mich zu den folgenden Ausführungen veranlasst.

Die Methode, deren sich der Herr Verfasser bediente, ist schon von Gay-Lussac benutzt worden, mit dem Unterschiede jedoch, dass dieser eine kreisförmige Platte verwandte, während Herr Weinberg einen von vier Speichen durchsetzten Ring von der Wasseroberfläche abreisst. Der Hauptzweck der folgenden Zeilen ist zu zeigen, dass, obgleich die theoretische Gleichung, die der Verfasser seinen Berechnungen zu Grunde legt, ungenau ist, wegen der zufällig gewählten Dimensionen des Versuchskörpers die drei an der Gleichung anzubringenden Korrektionen praktisch fast gar nicht in Betracht kommen. Diese Korrektionen rühren von folgenden Umständen her:

1. Der äussere Halbmesser r des benutzten Körpers ist eine endliche Grösse, während die von Herrn Weinberg angewendete Gleichung denselben als unendlich gross voraussetzt. In meiner Dissertation („Über den Einfluss der Kapillarität auf die Gleichgewichtsverhältnisse schwimmender Körper" Berlin 1891; im Auszuge mitgeteilt in Wied. Ann. **44**, 52—73) habe ich (locis citt. 18 resp. 57) strenge Beziehungen abgeleitet, welche den durch die Annahme von $r = \infty$ gemachten Fehler nicht nur, wie die alten Poissonschen Gleichungen annähernd zu berechnen gestatten, sondern auch den Wert der so erzielten Korrektion dadurch beurteilen lassen, dass sie für diese eine obere und eine untere Grenze ergeben. Nennt man den Winkel, welchen das an die äussere Kante des Körpers angrenzende Element der Meridiankurve der Kapillarober-

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 34.

fläche mit der Horizontalen bildet, ϑ, so beträgt für $\vartheta = 90^0$ die Abweichung der Erhebung der kapillar gehobenen Wassermasse über das allgemeine Niveau von dem für $r = \infty$ geltenden Werte bei dem vom Verfasser benutzten Werte von r etwa 0·1 mm, ist also durchaus keine zu vernachlässigende Grösse. Die Nichtberücksichtigung dieser Korrektur verkleinert in unserem Falle den Wert der Kapillaritätskonstante um weniger als 0·03, d. h. um weniger als 0·4 %; es ist das nur dem Umstande zu danken, dass der Versuchskörper des Herrn Weinberg keine Platte, sondern ein Ring war, bei dem das Verhältnis des Gesamtumfangs der Begrenzungskanten zur Grundfläche, auf das es hier wesentlich ankommt, ein sehr grosses ist. Bei einer Platte von demselben äusseren Durchmesser würde der durch die Vernachlässigung dieser Korrektion bedingte Fehler das zehnfache betragen.

2. In dem strengen Ausdruck für das Gewicht, das zum Abreissen des Körpers von der Flüssigkeitsoberfläche notwendig ist, kommt noch eine Konstante vor (in meiner Dissertation ist sie mit h bezeichnet), welche wesentlich von den Dimensionen abhängt, über die sich die Flüssigkeitsoberfläche jenseits des Körpers erstreckt. In dem Falle, wo innerhalb einer grösseren Ausdehnung die Flüssigkeitsoberfläche als eine Horizontalebene betrachtet werden kann, ist diese Konstante $= 0$, und es verschwindet das von ihr herrührende Glied der Gleichung. Da in den Versuchen des Herrn Weinberg das das Wasser enthaltende Gefäss wenigstens nach der einen Richtung eine beträchtliche Ausdehnung hatte, so kann auch diese Korrektion vernachlässigt werden. Dass unter Umständen aber aus ihrer Nichtberücksichtigung beträchtliche Fehler entstehen können, habe ich in meiner Dissertation (p. 25 Anm.) an den Wilhelmyschen Versuchen dargelegt.

3. In der Gleichung, die Herr Weinberg seinen Berechnungen zu Grunde legte, ist der Winkel ϑ ohne jede Begründung $= 90^0$ gesetzt. Er hat also die stillschweigende Annahme gemacht, dass ein Abreissen des Ringes stattfinden müsse, wenn die letzten Elemente der an ihn grenzenden Flüssigkeitsoberfläche vertikal seien. Um über die Berechtigung dieser Annahme zu entscheiden, ist zu untersuchen, wodurch eigentlich das Abreissen eines an einer Flüssigkeitsoberfläche adhärierenden Körpers bedingt wird. Diese Frage erledigt sich durch eine einfache Überlegung. Das Übergewicht, das nötig ist, um den adhärierenden Körper eine bestimmte Höhe über das ebene Niveau hinaus zu heben, ist eine Funktion des Winkels ϑ. Diese Funktion erreicht für einen bestimmten Wert dieses Winkels, der, wie ich in meiner Disser-

tation (p. 28) für kreisförmige Scheiben gezeigt habe, zwischen 90° und 180° liegt, ein Maximum, das offenbar das zum Abreissen der Platte erforderliche Gewicht ist. Die dort gegebene Entwickelung lässt sich ohne weiteres auf den vorliegenden Fall eines ringförmigen Körpers, oder allgemeiner gesprochen, einer von beliebig vielen beliebig gestalteten Öffnungen durchbrochenen Platte übertragen. Ich will schon hier bemerken, dass die unter der Annahme, dass die Kapillaritätskonstante des Wassers den Wert 8 habe, und unter Zugrundelegung der Dimensionen des Weinbergschen Versuchskörpers von mir durchgeführte Rechnung für das zum Maximalgewicht gehörige ϑ den Wert 93°45′ ergeben hat, so dass infolge des Umstandes, dass sich die Sinusfunktion in der Nähe von 90° nur um Grössen der zweiten Ordnung ändert, in dem Falle des Herrn Weinberg auch diese Korrektion unberücksichtigt bleiben kann. Ich will dennoch auf den berührten Gegenstand etwas näher eingehen, einmal, weil sich bei Poisson, dessen Rechnungen von den meisten Experimentatoren ihren Versuchen zu Grunde gelegt sind, irrtümliche Angaben finden, sodann, um an einigen Beispielen zu zeigen, innerhalb wie weiter Grenzen thatsächlich der Wert des zum Maximalgewicht gehörigen Winkels ϑ variieren kann. Dieser Winkel erscheint bei Poisson (Nouvelle Théorie de l'action capillaire Paris 1832 p. 226 sq.) unter der Form $i + \omega - \frac{\pi}{2}$. Poisson führt nämlich, um in allen Punkten mit der Theorie im Einklang zu bleiben, auch bei der vorstehenden Untersuchung den sogenannten Randwinkel ein, und um dies zu können, nimmt er nicht an, dass die Platte durch eine mathematische Kante begrenzt sei, sondern stellt sich vor, dass die Cylinderfläche durch eine — wenn auch beliebig kleine — Rundung in die Grundfläche der Platte übergeht. ω ist nun das Supplement des Randwinkels, i der Winkel, den die nach dem Innern der Platte gerichtete Normale an der Stelle der erwähnten Rundung, wo die Flüssigkeitsoberfläche ansetzt, mit dem Horizont bildet. Poisson giebt ganz richtig an, dass das Abreissen der Platte dann erfolgt, wenn das am andern Arm der Wage wirkende Übergewicht sein Maximum erreicht, aber er übersieht, dass dieses Maximum analytisch schon für einen zwischen 90° und 180° gelegenen Wert von ϑ stattfindet, er nimmt an, dass das Übergewicht mit $i + \omega$ beständig wachse, und hat demgemäss nur die Bedingungen zu erörtern, unter denen $i + \omega$ seinen grössten Wert erreicht. Es ist dies der Fall, wenn $i = \frac{\pi}{2}$ ist und also für $\vartheta = \omega$. Für eine vollständig benetzte Platte, wo $\omega = \pi$, also ist bei Poisson

$\vartheta = 180^0$ der dem Maximum entsprechende Wert. Dass nun die Poissonsche Vorstellung über die Beschaffenheit der scharfen Kanten einer Platte den thatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht, folgt aus den Versuchen, die ich in meiner Dissertation beschrieben habe. Es gelingt nämlich ohne jede Schwierigkeit, an der scharfen Kante von gläsernen Schwimmern, wie ich sie damals benutzte, mit Wasser konvexe Menisken bis zu ganz beträchtlichen Höhen herzustellen, während man, wenn Poissons Vorstellung richtig wäre, nicht weiter als bis zur Beseitigung des konkaven Meniskus, d. h. also bis zur Herstellung einer sich an die Kante unmittelbar anschliessenden horizontalen Flüssigkeitsoberfläche, kommen könnte. Daraus geht also hervor, dass das Gesetz vom sogenannten Randwinkel an einer scharfen Kante seine Gültigkeit verliert, und dass das Abreissen der Platte einfach dadurch bedingt wird, dass das Übergewicht als Funktion von ϑ ein Maximum erreicht. Beschränken wir uns auf den Fall der kreisförmigen Platte, und behalten wir der Einfachheit halber nur das erste Korrektionsglied der Formel für die Erhebung der Platte über das Niveau bei, so ist das Übergewicht

$$= r^2\pi \left(a\sqrt{2} \sin\frac{\vartheta}{2} - \frac{a^2}{3r} \frac{1 - \cos^3\frac{\vartheta}{2}}{\sin\frac{\vartheta}{2}} \right) + a^2 r\pi \sin\vartheta,$$

wo a die aus der Kapillaritätstheorie bekannte Bedeutung hat; das Maximum dieses Ausdrucks wird geliefert durch die Gleichung

$$0 = \cos\frac{\vartheta}{2} + \frac{a\sqrt{2}}{r} \left(\cos\vartheta - \frac{1}{12\sqrt{2}} \frac{1}{\cos^2\frac{\vartheta}{4}} \left(1 + \cos\frac{\vartheta}{2} + \cos^2\frac{\vartheta}{2} \right) + \frac{tg\frac{\vartheta}{4}}{6\sqrt{2}} \left(\sin\frac{\vartheta}{2} + \sin\vartheta \right) \right).$$

Für $r = \infty$ erhält man aus dieser Gleichung $\vartheta = \pi$. Ist r andererseits unendlich klein, so verliert zwar die vorstehende für verhältnismässig grosse r richtige Gleichung ihre Gültigkeit, man ersieht aber leicht daraus, dass dann das $r^2\pi$ enthaltende Glied des Ausdrucks für das Übergewicht gegen das von $r\pi$ abhängende unendlich klein wird, dass in diesem Falle das Maximum bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ liegt. (Hierher gehören überhaupt alle Fälle, wo der Umfang der Kanten gegen die Grundfläche der Platte gross ist, z. B. der des Herrn Weinberg.) Lässt man nun

r von 0 bis ∞ alle Werte durchlaufen, so wächst der zum Maximalgewicht gehörige Wert von ϑ stetig von $\frac{\pi}{2}$ bis π. Ist z. B. $r = 20$ mm, so ist für Wasser, wenn wir, da es hier auf den genauen Wert nicht ankommt, $a = 4$ mm setzen: $\vartheta = 151^\circ 11'$; ist $r = 50$ mm, so finden wir $\vartheta = 167^\circ 25'$. Letzterer Fall entspricht ungefähr den von Poisson mit $\vartheta = \pi$ berechneten Versuchen Gay-Lussacs; der von Poisson erhaltene Wert der Kapillaritätskonstante des Wassers muss danach um etwa 0·2 verkleinert werden.

Berlin, im August 1892.

Über die Prüfung der Nernstschen Diffusionstheorie.

Von

Otto Wiedeburg.

(Mit 2 Textfiguren.)

Herr Sv. Arrhenius hat kürzlich in dieser Zeitschrift[1]) bei der Veröffentlichung eigener Untersuchungen Einwendungen erhoben gegen die Art und Weise, in der ich[2]) seinerzeit eine Prüfung der Nernstschen Diffusions-Theorie angestellt habe.

Diese Einwendungen richten sich teils gegen die Ausführung, teils gegen die Berechnung der Diffusions-Versuche.

Was den ersten Punkt anlangt, so erhebt Herr Arrhenius gegen die von Wroblewski und mir benutzte Versuchsanordnung den schon mehrfach besprochenen Vorwurf, dieselbe erfülle die Bedingung nicht, dass der gelöste Stoff aus dem Diffusionscylinder in stets reines Lösungsmittel austrete. Um dies nachzuweisen, hat Herr Arrhenius selbst einige qualitative Versuche angestellt. Er sagt darüber[3]):

„Der Cylinder *C* wird mit einer stark roten Lösung von Kaliumpermanganat gefüllt, ohne dass ein Meniskus sich bildet, wonach Wasser im äusseren Gefässe zugegossen wird, bis es den oberen Rand von *C* nahezu erreicht. Dann werden neue Wassermassen sehr langsam, damit keine Störungen eintreten, zugesetzt, so weit, dass der Wasserspiegel etwa 1 cm oberhalb der Cylinderöffnung *h* zu liegen kommt. Man beobachtet dann, dass ein stark roter Meniskus über *h* allmählich hinaufsteigt, sich über den Rand des Cylinders ausdehnt — — und dann heruntersinkt. — Die Höhe des Meniskus beträgt etwa 1—2 mm. Nach ein paar Stunden wird er schwächer gefärbt — —."

Die Beobachtung ist zweifellos richtig.

Um an der Cylinderöffnung mit genügender Genauigkeit die Konzentration 0 zu erhalten, muss man nicht so verfahren, wie Herr

---

[1]) **10,** 51 (Juliheft 1892).

[2]) Wiedeburg, Wied. Ann. **41,** 675. 1890.

[3]) l. c. 86.

Arrhenius es gethan, sondern wie Wroblewski[1]) es seinerzeit angab mit folgenden Worten: „Der Cylinder wird mit der Flüssigkeit so weit gefüllt, dass der Meniskus die möglichst grösste Höhe erhält. Man lässt dann das Wasser aufsteigen — — (ganz wie bei Arrhenius). Das Gelingen des Versuchs ist von der Wahl einer möglichst geringen Wanddicke des Gefässes und von der möglichst grossen Höhe des Meniskus abhängig, weil im anderen Falle das aufsteigende Wasser nach Erreichung des Gefässrandes, statt sich allmählich über demselben zu schliessen, sich zu einem höheren Niveau erhebt, und dann beim plötzlichen Schliessen in das Gefäss eindringen kann. Bei der Beachtung der genannten Vorsicht aber wird die Flüssigkeit in dem Gefässe durch das Abfliessen des Meniskus vor dem Eindringen des Wassers vollständig geschützt. Ist das Cylindergefäss von sehr dünnem Glas und die in ihm enthaltene Flüssigkeit gefärbt, so kann man sehen, dass nach dem Abfluss des Meniskus die Flüssigkeit im Gefäss durch eine den Rand verbindende ebene Fläche von der darauf liegenden völlig klaren Wasserschicht scharf abgegrenzt ist."

Ich habe diese Angaben bei meinen eigenen Versuchen, wo ich gleichfalls stark gefärbte Lösungen ($K_2 Cr_2 O_7$ und $CuSO_4$) benutzte, vollkommen bewährt gefunden und wüsste ihnen nichts zuzufügen.

Sollte übrigens die Bedingung: Konzentration $= 0$ an der Cylinderöffnung während eines Versuchs etwa dadurch nicht vollkommen erfüllt sein, dass der austretende Stoff nicht schnell genug in der grossen Wassermasse sich verteilt, so bewirkt dies nur einen geringen Fehler im Wert des Diffusions-Koëffizienten, wie ich früher[2]) näher ausgeführt habe. Von viel wesentlicherem Einfluss sind mechanische Störungen und Strömungen, die durch Temperatur-Ungleichheiten im umgebenden Wasser leicht erzeugt werden.

Herr Arrhenius meint dann, man müsse das von ihm beobachtete Auftreten eines „Meniskus" dadurch in Rechnung ziehen, dass man die Höhe des Cylinders um die Höhe des Meniskus vermehrt einführe; die Diffusions-Koëffizienten müssten sonst zu klein ausfallen.

Das erscheint mir nicht richtig; denn während im Cylinder selbst die Diffusion nur in Richtung der (vertikalen) Axe vorgeht, diffundiert (oder strömt?) der gelöste Stoff im „Meniskus" vor allem auch seitlich in horizontaler Richtung aus. Man könnte demnach vielleicht sogar schliessen, dass die Diffusion stärker sei, als ohne Anwesenheit des Me-

[1]) Wroblewski, Wied. Ann. **13,** 606. 1881; cfr. S. 609.

[2]) Wiedeburg, l. c. S. 691.

niskus, dass die erhaltenen Werte womöglich noch zu verkleinern seien — wenn bei Wroblewskis und meinen Versuchen eine solche Störung überhaupt vorhanden gewesen wäre.

Die Beobachtungen von Schuhmeister[1]), die ich vornehmlich zur Prüfung der Nernstschen Theorie benutzte, sind nach einer anderen Methode angestellt: das Salz diffundierte aus einem Cylinder in einen zweiten darüber stehenden, mit reinem Wasser gefüllten.

Wegen fehlerhafter Versuchsanordnung kann also Herr Arrhenius die von mir berechneten Grenzwerte wohl kaum als zu niedrig verdächtigen.

Inbetreff der Schuhmeisterschen Versuche beruft sich Herr Arrhenius auf meine eigene Angabe, dass in denselben Fehler von 18 % vorkämen. Das ist richtig, nur darf man das, was für die langsam diffundierenden Stoffe wie $CuSO_4$ gilt, nicht ohne weiteres verallgemeinern. Denn von der Grösse der Konzentrations-Änderung hängt die Genauigkeit in der Bestimmung des Diffusions-Koëffizienten natürlich wesentlich ab. Nun ist ja Schuhmeister behufs Messung der Konzentration leider von der Bestimmung des spezifischen Gewichts, statt wie Wroblewski von der des Prozentgehaltes ausgegangen. Dass trotzdem die Messungen nicht so sehr unsicher sind, kann man aus seinen Angaben selbst sehen: er hat bei den Versuchen, wo der gelöste Stoff aus einem Cylinder in einen anderen übertrat, die mittlere Endkonzentration in beiden bestimmt. Die daraus berechneten beiden Werte des Diffusions-Koëffizienten weichen nun in den von mir verwendeten einundzwanzig Fällen zehnmal um weniger als 3, fünfmal um 3—6, dreimal um 6—10, zweimal um 11 und ein Mal um 15 % voneinander ab, im Mittel um 5 %. Die Unsicherheit des aus den beiden zusammengehörigen Werten genommenen Mittelwerts beträgt doch also bei diesen Stoffen im Durchschnitt nur wenige Prozente, und die Zahlen erscheinen darum zu einer Berechnung wohl verwendbar.

In dieser Überzeugung wurde ich bestärkt, als ich die Diffusions-Koëffizienten als Funktion der Anfangs-Konzentration graphisch auftrug. Ich habe diese Kurven in meiner Arbeit früher nicht mitgeteilt, möchte das jetzt aber nachholen, um ein Urteil über die Sicherheit der Extrapolation zu ermöglichen. In umstehender Figur 1 sind auf der Abscissen-Axe die Anfangs-Konzentrationen u_0 in gr/ccm, auf der Ordinaten-Axe die gefundenen Diffusions-Koëffizienten in cm^2/sec multipliziert mit 10^7 aufgetragen; auf diese Einheiten und auf 18° wurden

[1]) Schuhmeister, Wiener Ber. **79**, 603. 1879.

Schuhmeisters Angaben umgerechnet und, wenn Messungen für wenig verschiedene Anfangs-Konzentrationen vorlagen, aus diesen das Mittel genommen. Die ausgezogenen Linien verbinden die so gewonnenen Punkte miteinander, die gestrichelten geben die von mir vorgenommene Extrapolation, die punktierten deuten für einige Fälle an, in welcher Weise die Kurve etwa verlaufen müsste, um den von der Nernstschen Theorie geforderten Grenzwert zu erreichen. (Ich komme auf diesen Punkt später noch zu sprechen.) Wie man sieht, verlaufen die Kurven für diese verwandten Salze nahe parallel[1]), übrigens anscheinend gegen die Abscissen-Axe eher konkav, als konvex, wie Herr Arrhenius[2]) es zeichnet. Die mit *NaCl* bezeichnete Linie stellt Wroblewskis Werte dar, die bis zu grösserer Verdünnung reichen.

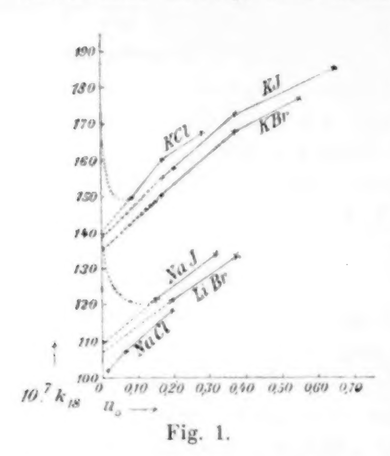


Fig. 1.

Wenn man nicht theoretische Bedenken hat, wird man wohl kaum anders extrapolieren, als ich es hier gethan.

Der Grund, warum ich von der Verwertung der Schefferschen Messungen[3]) abgesehen habe, liegt zum Teil in den in meiner Dissertation durchgeführten mathematischen Erörterungen, die Herr Arrhenius gar nicht berücksichtigt hat. Heutzutage bestreitet wohl niemand mehr, dass das Ficksche Gesetz zur Darstellung der Diffusions-Erscheinungen ungenügend ist. Denn in Widerspruch mit seinen Folgerungen findet man den aus dem Diffusions-Produkt berechneten Diffusions-Koëffizienten abhängig von der Anfangs-Konzentration. Daraus ergiebt sich meines Erachtens die logische Notwendigkeit, mit Hilfe eines erweiterten Grundgesetzes eine angemessenere Berechnung anzustreben. Ich habe dies nach Kirchhoffschem Vorbilde versucht, indem ich an die Stelle der Diffusions-Konstanten eine Diffusions-Funktion (in erster Annäherung linear in Bezug auf die Konzentration) einführte und die neue Differential-Gleichung durch ein Näherungsverfahren löste.

---

[1]) Ausgenommen für NH_4Cl, dessen Linie der Deutlichkeit wegen nicht gezeichnet ist.

[2]) l. c. 88.

[3]) Scheffer, Diese Zeitschr. **2**, 390. 1888.

Dann ergaben sich die Ausdrücke für das Diffusions-Produkt (bei unendlich langen Cylindern) in der alten Form:

$$Q = \text{const.}\ u_0 \sqrt{\frac{kT}{\pi}}\,,$$

nur war jetzt der Diffusions-Koëffizient[1] k keine reine Stoff-Konstante mehr, sondern abhängig von der Versuchsanordnung und der dabei verwendeten Anfangs-Konzentration: z. B. wenn man als Diffusions-Funktion ins Grundgesetz einführte

$$f(u) = K(1 + \varkappa u),$$

ergab sich für die Wroblewskische Versuchsanordnung der Diffusions-Koëffizient in der Gestalt[2]):

$$k = K\left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\varkappa u_0\right]^2$$

als Funktion der Anfangs-Konzentration. Diese erfahrungsgemäss bestehende Abhängigkeit wird also von der erweiterten, freilich nur angenäherten Rechnung dargestellt.

Ich möchte noch einmal hervorheben, dass man danach selbst bei gleicher Anfangs-Konzentration verschiedene Werte des Diffusions-Koëffizienten erwarten muss, je nach der Anordnung des Versuchs. Es lag mir nun daran, nur solche Messungen der Berechnung zu unterziehen, für die man den Zusammenhang zwischen k und u_0 in obiger Weise herleiten konnte. Das ist der Grund, weshalb ich die von Herrn Scheffer nach Stefans Tafeln berechneten Versuche, ebenso z. B. diejenigen von Herrn H. F. Weber[3]) ausser acht lassen musste.

Herr Arrhenius erhebt einen weiteren Einwand dergestalt, dass er nachzuweisen sucht, die die Abhängigkeit des k von u_0 darstellende Kurve weise ein Minimum auf, indem bei grosser Verdünnung k mit abnehmendem u_0 wieder wachse, nachdem es vorher abgenommen. Deshalb sei meine Extrapolation unstatthaft.

Die theoretischen Ausführungen, durch die Herr Arrhenius seine Ansicht zu stützen sucht, können wohl nicht als streng beweisend angesehen werden. Wir wissen über die Abhängigkeit der einzelnen in die Diffusions-Funktion eintretenden Faktoren — osmotischer Druck und Reibung — von der Konzentration doch wohl noch nicht genug, um den Erfolg ihres Zusammenwirkens sicher beurteilen zu können.

[1]) Man kann wohl in obiger Weise die Ausdrücke Diffusions-Konstante, = Funktion, = Koëffizient zur Bezeichnung der drei verschiedenen Grössen verwenden.

[2]) l. c. 685.

[3]) H. F. Weber, Wied. Ann. **7**, 536. 1879.

Übrigens betreffen auch Herrn Arrhenius' Erörterungen den Verlauf der Diffusions-Funktion $f(u)$, von dem derjenige der experimentell bestimmbaren Funktion $k(u_0)$ wesentlich verschieden sein kann, wie das oben angeführte Beispiel zeigt. Die in Figur 1 gezeichneten Kurven deuten jedenfalls nicht auf das Auftreten eines Minimums hin. Herr Arrhenius glaubt ein solches an den Schefferschen Versuchen mit HNO_3, H_2SO_4, $CaCl_2$ nachweisen zu können. Man überzeugt sich aber durch nähere Berechnung z. B. bei HNO_3, dass die Kurven zu wenig einen bestimmten Verlauf haben; derselbe scheint auch — wie zu erwarten — bei den beiden verschiedenen Versuchsanordnungen von Herrn Scheffer ein verschiedener zu sein.

Ich habe nun die verwendbaren Messungen von Herrn Scheffer und Arrhenius[1]) in derselben Weise der Berechnung unterzogen, wie die Schuhmeisterschen, indem ich die Frage nach der analytischen Bedeutung des Diffusions-Koëffizienten bei Seite liess.

Figur 2 zeigt die so erhaltenen Kurven für $NaCl$, $NaNO_3$, KNO_3 und $AgNO_3$. Ich weiss nicht, ob dieselben mehr Vertrauen erwecken, als die nach Schuhmeister erhaltenen. Zum Vergleich ist aus Figur 1 die Linie für $NaCl$ (punktiert) wiederholt; man sieht, dass die Angaben von Wroblewski und Scheffer sich nicht in der Weise vereinigen lassen, wie Herr Arrhenius meint: dass ersterer für konzentrierte, letzterer für verdünnte Lösungen k gemessen habe. Nach Herrn Arrhenius' Messungen zeigen ferner KOH und $NaOH$ in denselben Verdünnungen gerade entgegengesetztes Verhalten, ersteres steilen Abfall zur Ordinaten-Axe, letzteres steilen Anstieg.

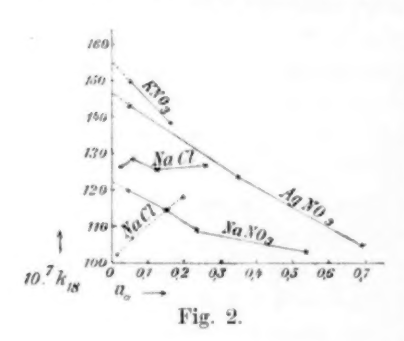


Fig. 2.

Was die Versuche nach der von Herrn Scheffer in seiner dritten Arbeit und von Herrn Arrhenius angewendeten Grahamschen Methode anlangt, so bedarf es noch der Aufklärung, warum hier die dritte Schicht (I bis III ursprünglich Wasser, IV Lösung) einen anderen Gehalt aufwies, als theoretisch, d. h. nach den benutzten Stefanschen Tabellen, darin enthalten sein konnte[2]). Mir scheint das ein Beweis, dass diese Tabellen wegen der Ungültigkeit des Fickschen Gesetzes zur Berechnung nicht genügen.

[1]) l. c. 89. [2]) Scheffer, Diese Zeitschr. 2, 402. 1888.

Die folgende Tabelle giebt an den neu ermittelten Grenzwerten eine Prüfung der Nernstschen Theorie[1]). Die Berechnung der Diffusions-Konstante geschah nach der für 18° gültigen Formel

$$K_{18} = n_{18}(1-n_{18})\lambda_{18} . 5{\cdot}527 \text{ in } \mathrm{cm^2 sec^{-1}},$$

wo n_{18} der Grenzwert der Überführungszahl, λ_{18} der des spezifischen molekularen Leitungsvermögens für 18°.

Stoff	$10^7 \lambda_{18}$ [2])	n_{18} [3])	$10^7 K_{18}$ ber.	$10^7 K_{18}$ beob.	δ in %	Beobachter
$NaCl$	103	0·623	134	128?	+ 5	Scheffer
$NaNO_3$	98	0·614	128	122	+ 5	"
KNO_3	121	0·50	167	155	+ 8	"
$AgNO_3$	109	0·526	150	147	+ 2	"
KOH	220	0·74	234	215	+ 9	"
				227	+ 3	Arrhenius
$NaOH$	200	0·84	149	159	— 7	"

Die Abweichungen sind gering, übrigens bis auf die letzte positiv wie in den früheren Fällen. Für die Säuren die Rechnung durchzuführen, schien mir bei der Unsicherheit des Temperatur-Koëffizienten der Diffusion einerseits und der Überführungszahlen andrerseits zwecklos.

Unleugbar sind in den bisher vorliegenden Beobachtungen noch manche Unsicherheiten, auch Widersprüche vorhanden. Angesichts dessen wäre es wohl wünschenswert, wenn — zunächst für die meistbehandelten Stoffe — sorgfältige Bestimmungen der Diffusions-Koëffizienten geliefert würden, bis zu möglichst geringen Anfangs-Konzentrationen herab und nach einer einwurfsfreien Methode, die eine Darstellung der Beziehung zwischen k und u_0 etwa auf dem von mir eingeschlagenen Wege erlaubt, um die Diffusions-Funktion genauer festzulegen. Erforderlich wäre die Messung der Konzentration nur in relativem Masse, mit einer Fehlergrenze von höchstens einigen Zehntelprozent.

Dann wird man die Bedeutung der nach meiner Ansicht zweifellos vorhandenen Abweichung zwischen Theorie und Beobachtung näher erörtern können. Ich habe für dieselbe vor kurzem[4]) eine theoretische Erklärung zu geben versucht: Wenn man nach van der Waalsschem Vorbilde die Ausdehnung und die Anziehungskräfte der Molekeln in die Formel für den osmotischen Druck einführt, zeigt es sich, dass der von Herrn Nernst gegebene Ausdruck für die Diffusions-Konstante noch

[1]) Nernst, Diese Zeitschr. **2**, 613. 1888.
[2]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 198 u. 204. 1885.
[3]) Hittorf und Kuschel, siehe Wied. Elektrizität **2**, 584ff.
[4]) Wiedeburg, Diese Zeitschr. **9**, 143. 1892.

mit einem von jenen Grössen abhängigen Faktor multipliziert werden muss.

Den gegen die Richtigkeit dieser Schlussweise von Herrn Planck[1]) erhobenen Einwand kann ich nicht als berechtigt anerkennen.

Denn der von mir dem Nernstschen Ausdruck zugefügte Faktor wird nur dann $= 1$, wenn man die van der Waalsschen Konstanten a und $b = 0$ setzt, also die Kräfte zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff und zwischen den Bestandteilen des letzteren leugnet auch für beliebig hohe Konzentrationen.

Diesen Kräften misst gerade auch Herr Arrhenius mit Recht grosse Bedeutung bei.

Über das Wesen der Hydrodiffusion hat sich übrigens bereits Wroblewski[2]) (1881) sehr klar ausgesprochen: „Die Diffusion einer Salzlösung im Wasser wurde bisher ganz einseitig betrachtet. Während Berthollet und nach ihm Fick die Diffusion ausschliesslich der Einwirkung der Kräfte, die zwischen dem Wasser und der Salzlösung thätig sind, zugeschrieben hatten, wurde diese Einwirkung von den neueren Schriftstellern ausser acht gelassen. Nach der Analogie der freien Diffusion der Gase schrieb man die Diffusion der Salzlösungen allein einer der Molekulargeschwindigkeit der Gasmoleküle analogen Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle zu. Die Versuche zeigen, dass bei der Diffusion einer Salzlösung im Wasser weder die eine, noch die andere Hypothese ausschliesslich richtig ist. Der Vorgang wird bedingt sowohl durch die Wirkung der Molekularkräfte, welche die Kontraktion herbeiführen, wie durch die den Molekülen eigene Molekulargeschwindigkeit.“ Und über die Diffusions-Konstante, deren Veränderlichkeit er stark betont, sagt er: „Sie wird zu einem sehr wichtigen Untersuchungsmittel, welches uns mit der Zeit nicht nur die Intensität und die Gesetze, nach welchen die Molekularkräfte wirken, zu bestimmen gestatten wird, sondern auch zu den Aufschlüssen über die Art der Molekularbewegung bei den Flüssigkeiten führen wird.“

---

[1]) Planck, Diese Zeitschr. **9**, 347. 1892.
[2]) Wroblewski, l. c. 614.

Zürich, 13. August 1892.

Antwort auf den Artikel des Herrn Sohncke: Zwei Theorien der Krystallstruktur.

Von

A. Schönflies.

(Mit 1 Textfigur.)

Herr Sohncke hat in einer kürzlich erschienenen Arbeit[1] an mein Werk „Krystallsysteme und Krystallstruktur“ einige Bemerkungen geknüpft, die ich nicht unerwidert lassen möchte.

Ich schicke zunächst einige Worte über Zweck und Tragweite meiner Untersuchungen voraus. Stellt man sich auf den Boden der molekularen Strukturvorstellungen, so kann die gesamte Wirkungsweise der Substanz nur von der besonderen Qualität und der speziellen Anordnung der einzelnen Teilchen abhängen. Es entsteht nun die Frage, welche Annahmen über Qualität und Anordnung sind notwendig und hinreichend, um die Symmetrie der Krystalle zu erklären. Die Grundhypothese, von der ich ausgehe, ist die oft ausgesprochene Annahme, dass ein homogener Krystall um jeden in seinem Innern gelegenen Punkt die Struktur eines regelmässigen Molekelhaufens von unbegrenzter Ausdehnung besitzt. (S. 239.)

Ich bemerke aber, dass sich die Berechtigung dieser Annahme natürlich keineswegs von selbst versteht. Die Symmetrie des Krystalles ist eine geometrisch wohl definierte Eigenschaft; worin sie ihren molekularen Ausdruck findet, kann daher nicht Gegenstand der willkürlichen Festsetzung, sondern muss vielmehr eine Frage der mathematischen Untersuchung sein. Von diesem Gesichtspunkte aus ist das Ziel, das ich mir in meiner Schrift gesteckt habe, folgendermassen zu präzisieren. Es soll eine erschöpfende Aufzählung aller symmetrischen Strukturen gegeben werden, d. h. man soll die Frage beantworten, wie überhaupt Materie im Raum verteilt werden kann, wenn ihr das den Krystallen eigentümliche symmetrische Verhalten zukommen soll. Das Resultat lautet, dass die Annahme der regelmässigen molekularen Anordnung

[1] Zwei Theorien der Krystallstruktur. Zeitschr. f. Kryst. **20**, 445.

einerseits wirklich zu allen krystallographisch möglichen Strukturen führt, und dass auch andrerseits jeder regelmässigen Struktur gerade eine krystallographische Symmetrie innewohnt. Die Gesamtheit aller Strukturen ist durch den Satz XXIII (S. 606) gekennzeichnet. Nach ihm kann[1]) die Symmetrie des Molekelhaufens auf mannigfache Weise begründet werden, je nachdem man die Bausteine so wählt, dass sie Eigensymmetrie besitzen oder nicht. Will man im besondern Strukturen haben, in denen die konstituierenden Molekeln von Eigensymmetrie ganz frei sind, so muss man notwendig zwei Arten von Molekeln zulassen, die einander in ihrer gesamten Qualität spiegelbildlich gleich sind. Dies ist ein notwendiges mathematisches Resultat, für das ich in keiner Weise verantwortlich bin.

Ich kann es daher nicht für richtig halten, wenn Herr Sohncke meint, ich mache die Hypothese, dass die Molekeln in die oben genannten zwei Arten zerfallen[2]). Hier handelt es sich nicht um Hypothesen, sondern um mathematische Folgerungen. Ob man diejenigen Strukturauffassungen, die mit symmetrielosen Molekeln operieren — ich nenne sie reine Strukturtheorie — annehmen mag, resp. ob man die Existenz der zwei Arten von Molekeln für möglich oder unnatürlich hält, ist eine Frage, auf deren wirkliche Bedeutung ich sofort näher eingehen werde. Bemerken will ich aber doch schon hier, dass auch Herr Sohncke wenigstens eine derartige Struktur von seinem eigenen Standpunkt aus als notwendig erkannt und aufgeführt hat[3]), und ich füge hinzu, dass jede Strukturvorstellung zwei enantiomorphe Krystalle aus Molekeln der einen, resp. der andern Art aufzubauen hat (S. 607.)

Herr Sohncke irrt daher, wenn er zu glauben scheint, ich hätte mich gescheut, auf die Folgerung der Existenz der zwei Molekelarten jedesmal hinzuweisen[4]). Ich wüsste nicht, aus welchem Grunde ich Bedenken tragen sollte, mich zu mathematischen Thatsachen öffentlich zu bekennen. Übrigens vermute ich, dass schon Bravais die Notwendigkeit begriffen hat, die zwei Molekelarten einzuführen. Bravais

---

[1]) Vgl. auch noch § 25, 606—608.

[2]) a. a. O. 447.

[3]) Erweiterung einer Theorie der Krystallstruktur: Zeitschr. f. Kr. **14**, 438.

[4]) a. a. O. 445. Dass ich (S. 446) zunächst alle Systempunkte als gleichwertig hingestellt habe, bedeutet nur, dass jeder Punkt mit jedem andern durch die bezüglichen Deckoperationen zur Koincidenz gelangt. Solche Punkte heissen gruppentheoretisch gleichwertig resp. gleichberechtigt; etwas anderes habe ich nicht sagen wollen.

denkt sich nämlich jede Molekel in ihre „Atome"[1]) aufgelöst, so dass beispielsweise bei der regulären Holoëdrie die Molekel aus 48 Atomen besteht, und zwar so, dass dieser Gruppe von 48 Atomen alle Symmetrieaxen und Symmetrieebenen der regulären Holoëdrie zukommen. Es folgt hieraus zunächst, dass auch Bravais' Anschauungen die Annahme der zwei Arten von Atomen fordern, und da Bravais über Symmetrie sehr klar dachte, so ist es wahrscheinlich, dass er sich dieser Einsicht nicht verschlossen hat. Bei den neueren Autoren ist diese Erkenntnis nicht überall zum Durchbruch gekommen[2]), und gerade aus diesem Grunde schien es mir nötig, meine Untersuchungen auf die Frage zuzuspitzen, welche Annahmen über die Molekelqualität mit den einzelnen Strukturtheorien implicite verbunden sind. Ich bin so frei zu behaupten, dass erst infolge dieser Untersuchung ein Urteil über den Wert der einzelnen Strukturauffassungen ermöglicht wird. Die Strukturen auszuwählen, die physikalisch am tauglichsten sind, überlasse ich vollständig dem Physiker; ich will hierüber ein vollwertiges Urteil nicht beanspruchen[3]). Ich habe aber doch zweierlei zu bemerken. Erstens lassen sich die zwei Molekeln in allen Fällen zu einer einzigen Partikel in natürlicher Weise zusammenfassen. Zweitens dürfte doch auch Herr Sohncke seine mit Symmetrieebene behafteten Molekeln als aus mehreren chemischen Individuen bestehend ansehen, und dann gilt für sie dasselbe, was ich oben über die Molekeln Bravais' sagte; die ganze Differenz läuft daher auf einen Unterschied der Bezeichnung hinaus.

Herr Sohncke bezeichnet allerdings die Auflösung seiner symmetrischen Molekeln in ihre spiegelbildlich gleichen Hälften als unnatürlich und überflüssig, freilich hindert ihn dies nicht, bei der rhomboëdrischen Tetartoedrie selbst mit zwei solchen Molekeln zu operieren, obwohl sich beide auch in diesem Fall zu einer Gesamtmolekel zusammenfassen lassen. Nach meiner eigenen Meinung kann nur die wirkliche Verteilung der kleinsten Massenteilchen innerhalb des Krystalles das Objekt der Untersuchung bilden; unwesentlich dagegen und für die physikalische Wirkungsweise durchaus belanglos ist die Frage, welche diese Teilchen wir persönlich zu einheitlichen Komplexen zu-

---

[1]) Vgl. meine Schrift, 322. Die Bezeichnung „Atom" ist die von Bravais.

[2]) Auch meine erste Publikation ist hiervon nicht freizusprechen; ich stand eben damals noch in dem Sohnckeschen Gedankenkreis, aus dem ich mich erst allmählich frei gemacht habe.

[3]) Ich habe dem wiederholt Ausdruck gegeben; vgl. S. 246 ff., S. 606, S. 612 ff., sowie das Vorwort.

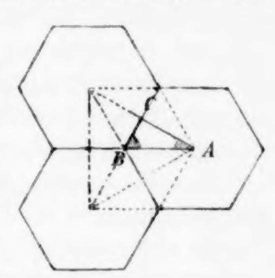
sammenfassen wollen. In dieser Hinsicht sind natürlich verschiedene Auffassungen zulässig, die Substanz bleibt aber die nämliche, welche Namen wir auch den Teilchen geben mögen. Aus diesem Grunde bin ich auf die von anderer Seite oft ventilierte Frage, ob derartige Zusammenfassungen natürlich oder unnatürlich, zweckmässig oder überflüssig sind, wenig eingegangen. Sie gehört im allgemeinen nicht vor das mathematische Forum, sie thut es nur insoweit, als sie die Qualität, resp. die Eigensymmetrie derjenigen Partikeln beeinflusst, die man als die physikalischen Molekeln auffassen will, und diese Frage habe ich auch ausführlich erörtert. (S. 590 ff.)

Ich habe in zweiter Linie über die Sohnckesche Theorie selbst einige Bemerkungen zu machen. Da jede mögliche Theorie nur mit den im Satz XXIII (S. 606) gekennzeichneten Molekelhaufen operieren kann, so müssen sich die Sohnckeschen Strukturen, soweit sie überhaupt mit Symmetrie behaftet sind, unter die dort genannten einordnen. Um dies deutlich zu machen, will ich kurz daran erinnern, in welcher Weise man einen regelmässigen Molekelhaufen erzeugen kann. Ich habe die Konstruktion der Molekelhaufen an die sogenannten regulären Raumteilungen angeschlossen, d. h. an einfache Zerlegungen des Raumes in geschlossene gleichartige Bereiche, deren einfachster Typus eine Würfelteilung resp. die durch ein Raumgitter bewirkte Zerlegung ist. Den einzelnen Bereich nennt man Fundamentalbereich. Wie ich bewiesen habe, kann jede regelmässige Erfüllung des Raumes mit Masse in der Weise ausgeführt werden, dass man in jeden einzelnen Bereich analoge Massenteile in analoger Weise einfügt. (Lehrsatz XII, S. 555.) Die Gesamtheit der Massenteilchen, die innerhalb des Fundamentalbereichs liegen, habe ich als die konstituierende Molekel (S. 611) bezeichnet[1]. Dies ist zunächst eine rein geometrische Definition. Im allgemeinen wird sich zwar der geometrisch eingeführte Begriff mit dem physikalischen decken; es ist aber auch das Gegenteil nicht ausgeschlossen. Es ist klar, dass es für den Physiker zweckmässig sein kann, andere Zusammenfassungen der Elementarteilchen vorzunehmen; es ist aber selbstverständlich, dass hierdurch die Symmetrie

[1] „Wir dürfen festsetzen, dass wir unter der „Molekel" die Gesamtheit aller Körperelemente verstehen wollen, welche sich innerhalb des Fundamentalbereichs befinden." — Ich muss annehmen, dass Herrn Sohncke diese meine Definition entgangen ist; denn sonst würde er ohne weiteres erkennen, dass sich seine Darstellung der oft genannten hemimorphen Krystalle mit der meinigen in der Sache vollständig deckt, und dass die ganze Differenz auch hier auf der Bezeichnung beruht. (Vgl. in meiner Schrift die Kritik von Sohnckes erweiterter Theorie.)

der Massenanordnung — und diese ist krystallographisch das wesentliche — nicht tangiert wird.

Ich will nicht unterlassen, dies an einem Beispiel zu illustrieren, auf das Herr Sohncke, — allerdings von wesentlich anderen Gesichtspunkten aus — wiederholt hingewiesen hat. Man denke sich „ein aus zwei Molekelarten gebildetes Punktsystem, dessen eine Molekelart die Ecken von lückenlos aneinander gereihten Sechsecken einnimmt (s. Fig.), während die andere Molekelart die Centra der Sechsecke besetzt. (Dies könnte möglicherweise die Struktur eines mit Krystallwasser krystallisierenden Salzes sein, indem die Centralbausteine etwa die reinen Salzmolekeln, die Eckbausteine aber Wassermolekeln wären.) Bei einem solchen System ist die Zusammenfassung mehrerer verschiedener Bausteine zu einer engeren Gruppe, „einem n-Punktner" ausgeschlossen, weil dieselbe ganz willkürlich sein würde[1])." Hierzu bemerke ich folgendes. Der Fundamentalbereich, mittelst dessen in diesem Fall der Molekelhaufen zu bilden ist, ist das Dreieck ABC. Fügen wir in dasselbe an der Stelle A eine Salzpartikel, in B eine Wasserpartikel ein, und machen das gleiche in den anderen Bereichen, so entsteht genau diejenige Verteilung der Masse, von der Herr Sohncke ausgeht. Damit ist für diesen Fall die mathematische Seite der Frage erledigt. Will der Physiker nicht die im Fundamentalbereich enthaltene Masse als die individuelle Einheit ansehen, sondern zieht er es vor, die Salzteilchen in A und die Wasserteilchen in B je als besondere Individuen zu betrachten, so sind das Dinge, über die mir eine Entscheidung nicht zusteht[2]). Ich habe ausdrücklich meinen Standpunkt dahin präzisiert, dass ich es als meine Hauptaufgabe betrachte, den Spielraum abzugrenzen, innerhalb dessen sich die Hypothesen über die Natur der Krystallbausteine noch bewegen können (Seite 248). Ich möchte das Ergebnis kurz dahin aussprechen, dass der Physiker als der unumschränkte Beherrscher des Fundamentalbereichs erscheint, einzig und allein unterworfen den oft genannten Ausnahmebestimmungen für gewisse hemimorphe Krystalle. Im übrigen kann er innerhalb des Fundamentalbereichs schalten und walten, wie er mag; er darf die in ihn einzu-



[1]) a. a. O. S. 450; Erweiterung einer Theorie der Krystallstruktur, a. a. O. S. 443.

[2]) Übrigens habe ich darauf hingewiesen, dass es sich empfiehlt, die Molekeln soweit als möglich zu symmetrischen Bausteinen zusammenzufassen (S. 606).

fügenden Massenteilchen in ihrer Anordnung und Qualität beliebig wählen, er kann diese Elementarteilchen physikalisch trennen und verbinden, wie es seinen Zwecken entspricht. Huldigt er der Ansicht, dass jede Salzmolekel mit den zugehörigen Wassermolekeln eine feste chemische Verbindung eingeht, so wird er dies dadurch bildlich darstellen, dass er beide Molekeln im Fundamentalbereich möglichst nahe aneinander stellt. Zieht er dagegen vor, die Krystallsubstanz durch Superposition von zwei verschiedenen Krystallindividuen zu bilden, sie also gleichsam als isomorphes Gemenge zu betrachten, so wirft er die beiden verschiedenen Massenteilchen in die Ecken A und B; in beiden Fällen aber gelangt er zu einer Massenverteilung von der nämlichen Symmetrie.

Es ist mir sehr erwünscht, an diesem von Herrn Sohncke aufgestellten Beispiel die Tragweite meiner Resultate illustrieren zu können. Würde sich nämlich die Ansicht, dass die genannte Krystallsubstanz sozusagen als isomorphes Gemenge zu betrachten ist, als ein notwendiges Postulat herausstellen, und würde es andererseits unmöglich sein, den Fundamentalbereich so mit Masse zu erfüllen, dass die gesamte Massenverteilung die Natur eines isomorphen Gemenges zeigt, so würden damit die Strukturtheorien überhaupt zu verwerfen sein. Das Beispiel zeigt, dass beide Theorien wenigstens im vorliegenden Fall sehr wohl miteinander harmonieren; ich füge hinzu, dass gerade die freie Herrschaft über den Fundamentalbereich die Gewähr leistet, dass dies in allen übrigen Fällen ebenfalls möglich ist.

Herr Sohncke bemängelt es[1]), dass ich von seiner erweiterten Theorie gesagt habe, sie operiere mit n-Punktnern. Ich setze die Sohncke-sche Definition in ihrem wesentlichsten Teil zunächst nochmals hierher: „Ein Krystall (unendlich ausgedehnt gedacht) besteht aus einer endlichen Anzahl $(1, 2, 3 \ldots n)$ ineinander gestellter regelmässiger unendlicher Punktsysteme, welche sämtlich gleich grosse und gleich gerichtete Deckschiebungen besitzen . . . .“[2]). Deutet man die einzelnen Molekeln durch Punkte an, so kann nach den vorstehenden Ausführungen jede symmetrische Verteilung von Masse im Raume dadurch erzeugt werden, dass man von n beliebig im Fundamentalbereich liegenden Punkten ausgeht. Solche n Punkte nenne ich einen n-Punktner[3]), im obigen Beispiel ist also ein Zweipunktner die konstituierende Molekel. Es wäre ja nun möglich, dass Herr Sohncke unter einem n-Punktner

[1]) a. a. O. S. 450.

[2]) Erweiterung einer Theorie der Krystallstruktur, S. 433; vgl. auch S. 441.

[3]) Vgl. S. 611, S. 616 ff, sowie meinem Beitrag zur Theorie der Krystallstruktur, Göttg. Novbr. 1888, S. 497 ff.

etwas anderes versteht. Wie dem aber auch sei, so ist doch zu sagen, dass alle diejenigen Sohnckeschen Systeme, die mit mehreren beliebigen Ausgangspunkten operieren, aber nicht aus einem n-Punktner in dem obigen Sinne gebildet sind, die von ihnen verlangte Symmetrie im allgemeinen nicht besitzen werden.

Endlich noch einige Worte über den von Herrn Sohncke letzthin aufgestellten Grundsatz, dem er fundamentale Bedeutung beimisst und der folgendermassen lautet[1]): „Der Krystall kann keine geringere Symmetrie besitzen, als das Punktsystem, nach welchem die Schwerpunkte der Krystallbausteine angeordnet sind.“ Hierauf habe ich erstens zu bemerken, dass man einem Krystall resp. einem Molekelhaufen Symmetrie nicht mittelst eines Grundsatzes beilegen kann; die Symmetrie ist vielmehr eine geometrische wohl definierte Eigenschaft, die nachzuweisen ist. Die Symmetrie der Krystalle dokumentiert sich bekanntlich in der physikalischen Gleichwertigkeit gewisser gesetzmässig bestimmter Richtungen, und es ist evident, dass man einer geometrisch definierten Masse nur dann Symmetrie zuschreiben darf, wenn man die Gleichwertigkeit dieser Richtungen aus der Definition erhärten kann.

Zweitens bemerke ich, dass der Satz in seiner Allgemeinheit unrichtig ist, z. B. dann, wenn man mehrere Punktsysteme benutzt, die nicht aus einem und demselben „n-Punktner“ entstanden sind. Denn die Symmetrie prägt sich in den Deckoperationen aus, die den gesamten Molekelhaufen, Molekel für Molekel, in sich überführen (S. 244); daher müssen diese Deckoperationen für alle Punktsysteme, die zur Darstellung der Molekeln verwandt werden, übereinstimmen, wenn sie dem gesamten Molekelhaufen eigen sein sollen. Dies heisst aber weiter nichts, als dass der Molekelhaufen aus einem n-Punktner gebildet ist. Ich muss daher meine Behauptung, dass alle Sohnckeschen Strukturen, die überhaupt Symmetrie besitzen, aus n-Punktnern ableitbar sind, aufrecht erhalten[2]).

Ich kann es daher nicht für richtig halten, dass Herr Sohncke seine Theorie der „reinen“ Strukturtheorie prinzipiell gegenüberstellt. Das Verhältnis aller Sohnckeschen Systeme von wirklich krystallographischer Struktur zu den meinigen ist vielmehr das folgende[3]):

---

[1]) a. a. O. S. 447.

[2]) Auf die Möglichkeit, dass man mit derartigen Strukturen auskommt, hat Herr Sohncke selbst hingewiesen: Zeitschr. f. Kryst. **14**, 441.

[3]) Vgl. die ausführliche Betrachtung S. 617 ff. meiner Schrift.

1) Herr Sohncke operiert nur mit einem Teil der von mir abgeleiteten 230 Strukturen.

2) Bezüglich der Strukturen, die Krystalle mit Ebenensymmetrie darstellen, unterscheiden sich beide Auffassungen nur in der Bezeichnung.

3) Bei gewissen hemimorphen Krystallen hat Herr Sohncke die „konstituierende Molekel" (s. oben) dahin spezialisiert, dass sie aus zwei mit Ebenensymmetrie behafteten Teilchen besteht. Dies ist das einzige, was über meine Darlegungen hinausgeht; ich habe ja aber gerade die Art, wie man den Fundamentalbereich mit Masse ausfüllen mag, ausdrücklich dem Physiker überlassen.

Ich gebe mich jedoch kaum der Erwartung hin, dass Herr Sohncke mir beipflichten wird. Der Grund, weshalb ich diese Befürchtung hege, liegt darin, dass wir über das Wesen der Symmetrie und über die Thatsachen, auf denen sie beruht, verschiedener Meinung sind. Ich verzichte daher darauf, auf weitere Differenzpunkte einzugehen, die mit der Symmetrie zusammenhängen, wie z. B. auf den Wulff'schen Einwand, und verweise auch in dieser Beziehung auf die in meiner Schrift gegebene ausführliche geometrische Darlegung (S. 617 ff.)[1]. Ich habe dem sachlich nichts hinzuzufügen. Ich möchte aber nochmals bemerken, dass es sich hier um mathematische Probleme handelt; gerade um dieser Thatsache Ausdruck zu geben, habe ich die Resultate meiner Schrift in die Form von Lehrsätzen und Beweisen gekleidet. Will man daher meine Ergebnisse angreifen, so muss man die Beweise als fehlerhaft nachweisen; ich kann aber nicht zugeben, dass ein „Grundsatz", selbst wenn er als das Resultat fundamentaler Überlegungen bezeichnet wird, einen geometrischen Beweis zu entkräften vermag.

Die Differenz in der Beurteilung der Symmetrieverhältnisse und der Frage, wovon sie abhängen, tritt auch in einigen anderen Bemerkungen des Herrn Sohncke hervor. Ich hatte in meiner Schrift gesagt, dass bei Herrn Sohncke die Symmetrie der Molekelhaufen nicht in allen Fällen ausschliesslich[2] in der Struktur begründet ist, und zwar verstehe ich unter der Struktur die Anordnung der Molekeln[3]) (S. 237). Herr Sohncke antwortet[4]), dass bei seiner Theorie die Symmetrie des Krystalles vollständig abhängig sei von derjenigen des Punktsystemes. Gewiss, aber doch in den Fällen, in denen Herr Sohncke Molekeln

[1]) Man vgl. auch S. 593.

[2]) Der gesperrte Druck tritt erst hier auf.

[3]) Mathematisch ist die Struktur durch die Operationen definiert, die eine Molekel in alle anderen überführen (vgl. Satz XXIII, S. 606).

[4]) a. a. O. S. 454.

mit Symmetrieebene nötig hat, teilweise auch von der Molekelqualität und daher ist sie nicht ausschliesslich in der Struktur begründet. Herr Sohncke fährt dann fort, dass bei ihm die Krystallsymmetrie sogar konsequenter in der Struktur begründet sei, als bei der reinen Strukturtheorie, und zwar deshalb, weil die letztere bei gewissen hemimorphen Krystallen Molekeln mit Symmetrieebene ausdrücklich ausschliesst; es werde daher die Symmetrie nicht lediglich aus der Struktur, sondern im Gegensatz gegen dieselbe aus der hemimorphen Beschaffenheit der Molekel erklärt. Ich muss daraufhin erklären, dass der Streit leider anfängt, sich in Dialektik aufzulösen; nach der natürlichen Auffassung beruht die Symmetrie nur insofern auf der Molekelqualität, als die Molekel wirkliche Symmetrieeigenschaften besitzt, die für die Symmetrie der Gesamtmasse notwendig sind.

Will Herr Sohncke meinen Deduktionen nicht beipflichten, so erwarte ich zunächst, dass er meine Definition der Symmetrie als fehlerhaft nachweist. Dies wird aber, was ich mit Fug und Recht sagen kann, nicht gelingen. Verwirft dagegen Herr Sohncke meine Definition, indem er seinen Grundsatz beibehält, so ist leider eine Verständigung unmöglich.

Referate.

17. Theoretische Bestimmungen des molekularen Wirkungsradius der Flüssigkeiten im allgemeinen von P. de Heen (Bull. Ac. Belg. (3) **23,** 235—243. 1892). Indem der Verf. die Anziehung eines Flüssigkeitsteilchens proportional der in dem von Flüssigkeit erfüllten Teil der Anziehungssphäre setzt, gelangt er mit Hilfe der Thomsonschen Betrachtung über die Beziehung zwischen der Höhe der kapillar gehobenen Flüssigkeitssäule und der Verminderung des Dampfdruckes in der konkaven Fläche zu der Beziehung $r = 0{\cdot}0_7 1075\, RhP$, wo r der Radius der molekularen Anziehung in Millimeter, R der Radius der Röhre, h die Steighöhe und P das Molekulargewicht der Flüssigkeit ist. Da nun die Oberflächenspannung $T = \frac{dRh}{2}$ ist, wo d die Dichte der Flüssigkeit bedeutet, so folgt

$$r = 0{\cdot}0_7 215\, T\varphi,$$

wo φ das Molekularvolum der Flüssigkeit ist. Die Berechnung giebt für Wasser $0{\cdot}0_5 30$, Äther $0{\cdot}0_5 72$, Quecksilber $0{\cdot}0_4 174$ mm u. s. w. *W. O.*

---

18. Einige Eigenschaften von getrocknetem Schwefelwasserstoffgas von R. E. Hughes (Phil. Mag. (5) **33,** 471—475. 1892). Trockener Schwefelwasserstoff ist ohne Wirkung auf trockene Magnesia, während eine Spur Wasser sofort Wirkung hervorbringt. Ebenso verhält sich Baryumoxyd bis 90°, auch scheint ganz trockenes Eisenoxyd nicht angegriffen zu werden. Ebenso verhalten sich Bleiacetat, arsenige Säure, und die Salze von Zinn, Kadmium, Wismut, Antimon, Silber, Kupfer, Quecksilber und Kobalt, wenn sie in Lösung auf Filtrierpapier gebracht werden, und dieses getrocknet wird.

Der Verfasser vermutet, dass H^2S, ähnlich wie trockenes HCl u. s. w., ein „Anhydrid" ist, und deshalb nicht wirkt. Es ist kaum nötig zu betonen, dass die untersuchten Fälle gute Beispiele für die Notwendigkeit von Ionen für das Eintreten vieler chemischer Vorgänge sind. *W. O.*

---

19. Die Wirkung von getrocknetem Chlorwasserstoffgas auf Kalkspat von R. E. Hughes und F. R. L. Wilson (Phil. Mag. (5) **34,** 117—120. 1892). Getrocknetes Chlorwasserstoffgas wurde über Kalkspat bei Zimmertemperatur und bei 100° geleitet, ohne dass eine Einwirkung (eine Gewichtsänderung) eintrat. Auch wirkt das Gas nicht auf trockenes Lackmuspapier. Witherit wird gleichfalls nicht angegriffen.

Die Verf. betonen in der Einleitung den Zusammenhang dieser Thatsachen mit dem Satze von Kohlrausch, dass keine reine Flüssigkeit ein Leiter der Elektrizität ist, und mit dem anderen Satze, dass die Ionen die Träger des chemischen Umsatzes sind. *W. O.*

---

20. Über Säurewirkung bei der Pepsinverdauung von F. A. Hoffmann (Schmidts Jahrbücher **233,** 268. 1892). Nach einer Diskussion des Begriffes „freie Salzsäure“, über welchen in der Physiologie viel Verwirrung herrscht, berichtet der Verf. über eine von ihm ausgearbeitete Methode, die Geschwindigkeit der Eiweissverdauung durch Pepsinlösung in ihrer Abhängigkeit von der Natur der zugesetzten Säuren zu messen. Es ergab sich für Salzsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Citronensäure, Milchsäure die Reihenfolge und angenähert der Betrag der Affinitätskoëffizienten, so dass diese sich auch in diesem Falle massgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit zeigen. Schwefelsäure machte eine auffallende Ausnahme, indessen ergab sich, dass unter ihrem Einfluss das Eiweiss gar nicht in Lösung ging, sondern in eine schmierige, dem unveränderten Teil anhängende Masse verwandelt wurde, wodurch die Menge des verdauten Eiweisses, die aus dem Abdampfrückstande ermittelt wurde, viel zu klein gefunden werden musste. *W. O.*

---

21. Die Volum-Nachwirkung und ihre Bedeutung für die molekulare Konstitution von C. Barus (Amer. Chem. Journ. **14,** 191—202. 1892). Wenn Thymol mit dem Schmelzpunkte 50° bis 28° unterkühlt wird, so erfolgt Erstarrung, wenn wenigstens 500 Atm. Druck angewendet werden. Ähnlich verhalten sich andere Stoffe, deren Schmelzpunkt durch Druck erhöht wird. (Die Erscheinung steht im engsten Zusammenhange mit anderen, wie Überkaltung, Übersättigung u. dergl., welche ich metastabile Zustände nennen möchte. Ref.)

Der Verf. entwickelt nun eine Theorie dieser Erscheinungen, die aus zwei Bestandteilen besteht. Zunächst einer Erweiterung der Zustandskurve von James Thomson, mit dem Hinweis, dass überall, wo heterogene Zustände eintreten könnten, homogene Zustände metastabiler Beschaffenheit an beiden Enden des Kurventeils der heterogenen Zustände möglich sind.

Ferner aber erörtert der Verf. eine molekulare Hypothese der Aggregatzustände, wonach Gase in Flüssigkeiten, Flüssigkeiten in feste Körper dadurch übergehen, dass vermöge der Erniedrigung der Temperatur „kohäsive Valenzen“ zur Wirkung gelangen. Der Ref. kann nicht umhin, sein Misstrauen in die Erspriesslichkeit solcher Hypothesen zum Ausdruck zu bringen. *W. O.*

---

22. Über die relativen Dichten von Wasserstoff und Sauerstoff von Lord Rayleigh (Proc. Roy. Soc. **50,** 449—463. 1892). In Fortsetzung früherer Arbeiten beschreibt der Verf. seine sehr sorgfältigen Wägungen von reinem, elektrolytisch dargestelltem Wasserstoff und Sauerstoff, indem er sich im übrigen auf die von ihm als „meisterhaft“ charakterisierte Arbeit von Morley (**7,** 525) über das Volumverhältnis derselben bezüglich der Bestimmung der Atomgewichte bezieht. Die ausserordentlich sorgfältige Arbeit, welche alle denkbaren Fehlerquellen berücksichtigt, führt zu den reduzierten Gewichten gleicher Volume $H = 0{\cdot}158531$ und $O = 2{\cdot}51777$, so dass das Dichteverhältnis wird

$$H^2 : O^2 = 1 : 15{\cdot}882.$$

Wird dies mit Morleys Volumverhältnis 2·0002 vereinigt, so folgt für $H = 1$ das Atomgewicht $O = 15{\cdot}880$, oder für $O = 16$ $H = 1{\cdot}0075$. Mit Ausnahme der Messungen von Keiser stimmen alle neueren Bestimmungen sehr gut auf 15·87 bis 15·89 überein. *W. O.*

---

23. Das Atomgewicht des Bors von J. L. H. Abrahall † (Journ. Chem. Soc. 650—666. 1892). Die Arbeit ist nach dem Tode des Genannten von T. Ewan und P. J. Hartog mitgeteilt worden; sie besteht zunächst aus fünf Bestimmungen des Wassergehaltes in krystallisiertem Borax, welche zu $B = 10{\cdot}554$ bis $10{\cdot}843$ führen ($O = 16$). Ferner wurde Borbromid hergestellt und mit Silber titriert; aus dem Verhältnis von $BBr^3 : 3Ag$ ergiebt sich in 5 vorläufigen Versuchen $B = 10{\cdot}850$ bis $10{\cdot}998$ in den 7 Hauptversuchen $B = 10{\cdot}792$ bis $10{\cdot}838$ und $B = 10{\cdot}827$ aus der Gesamtsumme der verwendeten Substanzen. *W. O.*

Bücherschau.

Sechs Beiträge zur Dynamik des chemischen Moleküls von Dr. Gustavus Hinrichs. 24 Seiten. Leipzig, G. Fock. 1892. Preis: ℳ —.80.

Das Vorwort beginnt mit dem Satze: „Die folgenden Beiträge zur Molekular-Mechanik sind grundlegend für die Erforschung der Aggregatzustände, da sie die vollständige mechanische Deutung der Aggregatformen geben und dieselbe an der Hand der Erfahrung beweisen.“ Demgemäss ist der Inhalt dieser ziemlich aphoristisch gehaltenen Abhandlungen eine Entwicklung der kinetischen Hypothese unter Zugrundelegung bestimmter Vorstellungen über die Form und Anordnung der Molekeln.

Der Ref. hat zu wiederholten Malen seine Zweifel an der Nützlichkeit der kinetischen Hypothese zum Ausdruck gebracht, und kann sie auch durch die vorliegenden Arbeiten, trotz mancher recht beachtenswerter Einzelheiten in ihren Ergebnissen, nicht als gehoben ansehen. Den gegenwärtig noch sehr zahlreichen Anhängern der Hypothese werden diese Arbeiten indessen von Interesse sein.

Der wissenschaftliche Inhalt dieser Publikation erhält einen eigentümlich wirkenden Hintergrund durch die mittelst der entsprechenden Schriftstücke geschilderten Schwierigkeiten, welche der Verf. fand, die 1872 und 1873 der chemischen Gesellschaft nach Berlin eingesandten Arbeiten in den „Berichten“ zur Veröffentlichung zu bringen, was ihm damals trotz seiner mit transatlantischer Unbefangenheit betriebenen Bemühungen nicht gelang. Man wird durch diese Vorgänge lebhaft an das Schicksal erinnert, welches Waterston in der Royal Society of London (**9**, 771) erfuhr, nur dass der Verf. nicht darauf gewartet hat, dass seine Arbeiten von einem anderen entdeckt und ausgegraben wurden, sondern dies selbst besorgt hat. *W. O.*

Anleitung zu den Laboratoriumsarbeiten mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse des Photographen von A. Lainer. II u. 103 Seiten m. 243 Abbildungen. Halle a. S., Verlag von W. Knapp. 1892. Preis: ℳ 3.—.

Die Beschreibung der Geräte und Operationen ist sachgemäss und klar, und lässt überall erkennen, dass das Werkchen der Praxis entstammt. Bemerkungen von Erheblichkeit sind nicht zu machen. Seite 66 ist das Zeichen des schwedischen Filtrierpapiers „Munktell“ und nicht „Mimktell“ zu lesen. *W. O.*

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. VII.

Von

J. W. Retgers.

XVI. Der Isomorphismus der Ferrate mit den Sulfaten, Seleniaten etc.

Die höchst bekannte Oxydationsstufe des Eisens, die Eisensäure, bildet mit Basen eine Reihe Salze, die Ferrate, welche in chemischer Zusammensetzung mit den Sulfaten, Seleniaten u. s. w. übereinstimmen, also die Formel K_2FeO_4 besitzen, weil nach den Analysen von Fremy und Rose die durch Kochen oder Säurezufügung zersetzte Lösung des Salzes auf 2 Moleküle des abgeschiedenen Fe_2O_3 3 Moleküle Sauerstoffgas entwickelt.

Es schien mir interessant, zu untersuchen, ob die Ferrate, ausser dass sie in chemischer Zusammensetzung mit den Sulfaten übereinstimmen, auch wirklich mit diesen isomorph sind, oder ob sie, wie die Tellurate und Uranate, sich abweichend verhalten und deshalb nicht in die grosse isomorphe Gruppe der Sulfate, Seleniate, Chromate, Wolframate und Molybdate gehören.

Weil die Krystalle des Kaliumferrats bis jetzt nur mikroskopisch klein zu erhalten sind, so dass vorläufig an Winkelmessung derselben kaum gedacht werden kann, so schien mir die Methode des Isomorphienachweises mittelst farbiger Mischung, wozu sich das dunkelrote Salz besonders eignet, hier sehr am Platze.

Für die Bereitung des Kalisalzes wurde die von Frémy angegebene Methode: Leiten eines Chlorstromes durch eine kalte konzentrierte Kalilösung, in welcher Ferrihydroxyd suspendiert ist, gewählt[1]). Man be-

[1]) Die allgemein angegebene sehr alte Methode des Schmelzens von Salpeter und Eisenfeile ist zur Darstellung nicht sehr geeignet: sie misslingt oft, was wohl dem reduzierenden Einfluss des zugleich gebildeten Kaliumnitrits zuzuschreiben ist. — Die von Poggendorff herrührende Darstellungsmethode (Leiten eines kräftigen galvanischen Stroms durch zwei in Kalilauge stehende Gusseisenelektroden) habe ich nicht versucht, weil das Verfahren mittelst des Chlorstroms wenigstens eben so einfach und geeignet war.

kommt auf diese Weise bald eine tiefrote Lösung des eisensauren Kaliums.

Es ist diese durchaus nicht so instabil, wie man denken möchte. Sie lässt sich Tage lang unzersetzt bewahren; erst nach längerer Zeit fängt sie an, sich zu entfärben. Auch lässt sie sich ganz gut bei gelinder Wärme trocken dampfen. Nur sollen höhere Temperaturen vermieden werden, indem sich hierbei das K_2FeO_4 unter Sauerstoffentwicklung in Fe_2O_3 und KHO zersetzt.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, das eisensaure Kalium in einigermassen grossen Krystallen zu bekommen. Sehr leicht erhält man es jedoch in mikroskopischen Kryställchen, wenn man die dunkelrote Lösung auf einem Objektglas eindampft. Neben vielen Würfeln des Chlorkaliums entstehen bald schwarze, scharf umgrenzte Kryställchen, welche nur in den dünnsten Partien eine dunkelrubinrote Farbe durchscheinen lassen. Diese Kryställchen bilden, nach der äusseren Form zu urteilen, entweder Säulchen mit pyramidaler Zuspitzung oder kleine spitze Pyramiden.

Im polarisierten Lichte ist es etwas schwer, die Doppelbrechung zu beobachten, man kann jedoch bei grellem Sonnenlichte an den dunklen Säulchen sehr deutlich eine parallele Auslöschung wahrnehmen. Das bei gekreuzten Nicols nur schwache Hervorleuchten der roten Kryställchen ist wohl nicht ausschliesslich ihrer dunklen Farbe zuzuschreiben, sondern auch teilweise eine Folge der schwachen Doppelbrechung des K_2FeO_4.

Sehr interessant schien mir, wie gesagt, die Untersuchung der Mischfähigkeit des Kaliumferrats mit den übrigen Kalisalzen der Gruppe $K_2\overset{VI}{R}O_4$.

Kaliumsulfat, in einer gesättigten Lösung mit der dunkelroten Kaliumferratlösung gemischt, krystallisiert nicht farblos, sondern in rosenrot gefärbten Krystallen aus. Da diese Färbung in allerlei Abstufungen von farblos bis rosenrot vorkommt, ist es wohl keinem Zweifel unterworfen, dass Kaliumferrat isomorph ist mit Kaliumsulfat. — Die roten Mischkrystalle haben natürlich dieselbe Form, wie die reinen K_2SO_4-Krystalle. Ihre Farbe ist kein reines Rot, sondern hat immer einen deutlichen Stich ins Bräunliche, so dass man sie eigentlich schmutzig weinrot nennen soll. Dichroïsmus oder Absorption konnte ich nicht oder wenigstens nicht deutlich unterscheiden, indem sich die Farbe bei Horizontaldrehung der Krystalle über den untern Nicol nicht merkbar änderte. Sehr deutlich kommen diese roten Mischkrystalle zum

Vorschein, wenn die Lösung, in welcher sie liegen, nach einigen Tagen zersetzt und farblos geworden ist. Die Krystalle haben dann ihre frische rote Farbe behalten, und man kann sie auf diese Weise beliebig lange liegen lassen. Es ist zugleich ein merkwürdiges Beispiel der Konservierung einer sehr instabilen chemischen Verbindung durch krystallinische Mischung mit einer stabilen.

Nach diesem einfachen aber sehr überzeugenden Versuch können wir ohne Bedenken das Kaliumferrat in die Reihe der wasserfreien Salze $K_2\overset{\mathrm{VI}}{R}O_4$ stellen. Es stimmt auch die äussere Form der mikroskopischen Kryställchen des reinen K_2FeO_4 hiermit überein; es treten — wie schon erwähnt — dieselben Pyramiden oder Prismen mit pyramidaler Endigung auf wie beim K_2SO_4. Auch die vorhin erwähnte parallele Auslöschung und die schwache Doppelbrechung stimmen mit diesen Eigenschaften bei K_2SO_4, K_2SeO_4 u. s. w. überein. Obwohl die absolute Übereinstimmung natürlich nur durch Winkelmessung zu erweisen ist, so glaube ich doch, was man fast vorhersagen kann, dass, wenn es später einmal gelänge, das K_2FeO_4 in geometrisch messbaren Krystallen zu erhalten, sie sich ebenso gut rhombisch und pseudohexagonal zeigen werden, wie alle übrigen Glieder der Reihe[1]).

Obwohl wegen der Isomorphie des K_2FeO_4 und K_2SO_4 auch die mit dem K_2SeO_4, K_2CrO_4, K_2WO_4 und K_2MoO_4 selbstredend ist, habe ich es doch für nicht überflüssig betrachtet, die betreffenden Mischversuche anzustellen, nebenbei auch in der Absicht, die Zuverlässigkeit dieser einfachen farbigen Mischungen immer mehr ins Licht zu stellen.

Kaliumseleniat krystallisiert aus der kaliumferrathaltigen Lösung in weinrote Säulchen, die stärker rot gefärbt sind als die Mischkrystalle des Kaliumsulfats. Auch hier trifft man allerlei Übergänge zwischen

---

[1]) Da immerhin die Möglichkeit besteht, dass sich in der chemisch wohl noch nicht erschöpfend untersuchten Kaliumferratlösung noch niedriger oder höher oxydierte Salze befinden (ebenso wie es z. B. bei einer Kaliummanganatlösung der Fall ist), versuchte ich noch eine Zusammenkrystallisierung mit $KClO_4$. Es krystallisierte dies jedoch immer farblos aus, so dass die Existenz eines dem $KMnO_4$ analogen Kaliumperferrats in der roten Lösung nicht wahrscheinlich ist. Ähnliche Mischversuche mit KNO_3 oder $KClO_3$ in der Absicht, ein niedriger oxydiertes Salz zu entdecken, führten ebenfalls zu keinem Resultat. — Es sei mir nebenbei erlaubt, derartige Mischversuche — obwohl ich gerade in dem oben angeführten Beispiele nicht glücklich gewesen bin — eben wegen ihrer leichten Anwendung zu empfehlen zur Entdeckung kleiner Quantitäten beigemengter abweichend oxydierter Verbindungen.

den roten bis braunroten Mischkrystallen und den farblosen des reinen K_2SeO_4. Dichroïsmus ist bei ihnen nicht wahrzunehmen.

Kaliumchromat krystallisiert ebenfalls aus der roten Kaliumferratlösung in dunkelbraun gefärbten Mischkrystallen, welche Farbe oft allmählich in das reine Gelb der K_2CrO_4-Krystalle übergeht. Beiläufig möchte ich hier noch auf die merkwürdige dunkelbraunrote Farbe dieser Mischkrystalle aufmerksam machen. Erstens ist diese Farbe bedeutend intensiver (die dickeren Krystalle sind fast ganz undurchsichtig) als die der Mischkrystalle des K_2FeO_4 mit K_2SO_4 und K_2SeO_4, was wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben ist, dass das Chromat mehr von dem Ferrat aufnimmt als das Sulfat und Seleniat. Zweitens ist die Farbe eine ganz andere als das Orange (Mischfarbe aus Gelb und Rot), welches man erwarten würde.

Auch mit Kaliumwolframat und Kaliummolybdat wurden die Mischungen mit Kaliumferrat versucht. Es gelangen diese jedoch nicht so leicht und zwar wegen des folgenden Umstandes. Sowohl K_2WO_4 als K_2MoO_4 ist sehr zerfliesslich und auf dem Objektglas nur durch starke Verdunstung mittels Erwärmen als Krystalle zum Vorschein zu rufen, welche jedoch leicht wieder durch Wasseranziehung in der Lösung zerfliessen. Dieselbe Erwärmung zersetzt jedoch das Kaliumferrat unter reichlicher Sauerstoffentwicklung [1]). Eine Krystallisation im Exsiccator führt auch nicht gut zum Ziele, indem man hierbei Tage lang warten muss und das K_2FeO_4 sich nicht so lange hält.

Am besten gelingt der Versuch, wenn man in die tiefrote K_2FeO_4-Lösung, welche man kurz zuvor aus einer möglichst konzentrierten Kalilösung dargestellt hat, reichlich K_2WO_4, resp. K_2MoO_4, löst und das Gemisch auf einem Objektglas ausgebreitet bei ganz gelinder Hitze verdampft (z. B. indem man das Objektglas hoch über eine kleine Flamme stellt, so dass die Temperatur 40—50° nicht übersteigt). Von Zeit zu Zeit bringt man das Objektglas, welches sich auf dem kalten Objekttisch rasch abkühlt und dadurch die schnelle Auskrystallisierung befördert, unter das Mikroskop und beobachtet, ob die gewünschten gefärbten Mischkrystalle erschienen sind. Beim Kaliummolybdat bekam ich auf diese Weise fast immer ganz sicher rotgefärbte Mischkrystalle. Sie haben die Form dünner Nadeln, welche schwach pola-

[1]) Bei den Mischversuchen des Wolframats und Molybdats mit Kaliummanganat war früher diese Erwärmung durchaus nicht schädlich, indem sich das K_2MnO_4 hierbei nicht zersetzte.

risieren und parallel auslöschen, also genau dieselben, welche auch früher sich grün färbten mit K_2MnO_4[1]).

Es ist mir dieser Versuch mit K_2MoO_4 wiederholte Male gelungen, und ich sah zu verschiedenen Malen die rosenrot gefärbten Nadeln und Stangen in der nachher durch Zersetzung blassgewordenen Lösung liegen.

Mit K_2WO_4 ist der Mischversuch bedeutend schwieriger. Es gelingt selten die sehr zerfliesslichen Nadeln in noch roter, also nicht ganz zersetzter Lösung hervorzurufen. Gewöhnlich ist, wenn sie erscheinen, die Lösung schon ganz farblos und K_2FeO_4-frei geworden. Nur ein einziges Mal konnte ich deutlich blassrote dünne Nadeln antreffen. — Es ist jedoch, wenn auch der Nachweis des Mischens hier schwierig ist, nach der deutlichen Mischung des K_2FeO_4 mit K_2MoO_4, K_2CrO_4 etc., wohl nicht an der Isomorphie von K_2WO_4 und K_2FeO_4 zu zweifeln.

Der Mischungsversuch von Kaliummanganat mit Kaliumferrat konnte unterbleiben, weil beide Salze fast ganz undurchsichtige Krystalle liefern.

Wichtig schien es mir auch wiederum hier zu untersuchen, wie sich das Kaliumtellurat dem Kaliumferrat gegenüber verhalten würde. Ersteres Salz wurde in stark kalihaltiger Lösung der roten K_2FeO_4-Lösung zugemischt und zusammen nach schwacher Erwärmung der Krystallisation überlassen. Es krystallisierten die rechteckigen Kaliumtelluratafeln jedoch vollkommen farblos neben den kleinen dunkeln Kaliumferratkryställchen aus. Es sind also beide Salze nicht isomorph.

Wir haben also auch in dieser Hinsicht eine völlige Bestätigung der früheren Mischversuche mit dem Kaliummanganat.

XVII. Der Isomorphismus der Tellurate mit den Osmiaten.

Das merkwürdige Abweichen des Kaliumtellurats von der grossen isomorphen Reihe des Kaliumsulfats, Kaliumseleniats u. s. w., welches sowohl durch die abweichende Krystallform als durch die sich vollkommen bestätigenden Mischversuche mit dem Kaliummanganat und Kaliumferrat überzeugend nachgewiesen worden ist, macht die Zugehörigkeit des Tellurs zu dem Schwefel fraglich und eine solche zu den tetravalenten Platinmetallen wahrscheinlicher, wie ich früher ausführlich auseinandergesetzt habe[2]).

[1]) Wie ich damals (diese Ztschr. **8**, 66, 1891) zeigte, entstanden bei K_2MoO_4 zwei deutlich in Form, Doppelbrechung und Auslöschung verschiedene Arten von Krystallen.

[2]) Diese Zeitschr. **8**, 70. 1891; **9**, 399. 1892.

Ich hielt es demnach für erwünscht auch das Kaliumtellurat auf seine Mischfähigkeit mit dem Kaliumosmiat und dem Kaliumrutheniat zu untersuchen, welche, abgeschieden von dem Unterschied im Krystallwassergehalt, die übereinstimmende Zusammensetzung des neutralen Kaliumsalzes $K_2 \overset{VI}{R} O_4$ besassen.

Angefangen wurde mit dem Kaliumosmiat.

Weil dieses Salz schwer löslich ist und die Krystallisation am besten in warmer Kalilauge stattfindet, wurde sowohl das Kaliumosmiat als das Kaliumtellurat gemeinschaftlich in heisser konzentrierter Kalilauge gelöst und der Krystallisation überlassen. Betrachtet man die erhaltenen Produkte unter dem Mikroskop, so sieht man, wie sich neben den scharfen dunkelrosenroten Pyramiden des Kaliumosmiats deutlich braungefärbte schwach dichroïtische (von braun bis gelbbraun) Krystalle des Kaliumtellurats abgeschieden haben, welche nicht nur in ihrer Form vollkommen mit den rektangulären Tafeln des reinen Kaliumtellurats übereinstimmen, sondern auch ausserdem durch zahlreiche unmerkliche Übergänge mit farblosen Krystallen dieses Salzes, welche sich an anderen Stellen in der Lösung abgeschieden haben, verbunden sind.

Es herrscht hier also wohl kein Zweifel, dass es sich hier um innige krystallische Mischung handelt.

Es ist nun bloss die Frage: Herrscht hier direkt isomorphe oder isodimorphe Mischung?

Ohne krystallographische Winkelmessung lässt sich diese Frage nicht gut lösen; diese wird indessen, weil die Krystalle beider Salze ziemlich klein sind, vorläufig nicht ganz leicht anzustellen sein. Auf mikroskopischem Wege ist die Sache nicht bestimmt auszumachen. Im Habitus weichen die beiden Salze allerdings voneinander ab. Das Kaliumtellurat bildet teilweise flache, schmale Tafeln von rektangulärem Umriss, welche oft fächerförmig und dachziegelartig gruppiert sind, teilweise dickere Säulchen von anscheinend rektangulärem Durchschnitt. Die Doppelbrechung ist ziemlich beträchtlich, die Auslöschung parallel zur Längsseite. Im konvergenten Lichte zeigen sich die Tafeln und Säulchen optisch zweiaxig. — Das Kaliumosmiat bildet kleine Pyramiden, welche, wie ich früher schon angab[1]), nicht, wie in den Lehrbüchern erwähnt, regulär, sondern doppelbrechend sind, nur in vereinzelten Fällen traten dünne Säulchen mit pyramidaler Zuspitzung auf. Die Auslöschung dieser Prismen war parallel zur Längsseite. — Vermutlich sind beide Salze rhombisch.

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 74. 1891.

Ihre Formen sind, obwohl in ihrer typischen Ausbildung abweichend (indem das eine Tafeln und Säulen, das andere Pyramiden bildet), doch vielleicht aufeinander zurückzuführen, indem Zwischenformen (die Säulchen des Osmiats) nicht fehlen. Vorläufig kommt mir die Erklärung der direkten Isomorphie annehmbarer vor, als die der Isodimorphie.

Wie gesagt, krystallisiert das Kaliumtellurat aus K_2OsO_4-haltiger Lösung in braungefärbten Krystallen aus in allerlei Abstufungen von farblos bis blassgelbbraun und deutlich braun. Dass hier die braune Farbe vom aufgenommenen Osmiate stammt, ist selbstverständlich; nur ist es einigermassen auffallend, weshalb die Farbe der Mischkrystalle eine braune und nicht wie die des reinen Kaliumosmiats eine dunkel rosenrote ist. Es ist diese Abweichung jedoch nichts anderes als die allgemein bekannte Erscheinung bei isomorphen Mischungen, dass ihre Farbe einigermassen abweicht von der erwarteten. Ich traf dies schon früher[1]) bei den Mischkrystallen des K_2SO_4 und K_2MnO_4, welche deutlich blaugrün waren, während man eine rein grüne Farbe, wie sie das K_2MnO_4 selbst zeigt, erwartet haben würde. Einen ähnlichen Fall trafen wir vorhin bei den Mischkrystallen von K_2SO_4 mit K_2FeO_4, welche einen deutlichen Stich ins Bräunliche besassen, welcher nicht bei dem dunkelrubinroten reinen Kaliumferrat zu erblicken ist. Noch frappanter war die Abweichung bei den Mischkrystallen des K_2CrO_4 und K_2FeO_4. Dergleichen „Verdünnungen“ von farbigen mit farblosen Substanzen haben also nicht immer die erwartete Farbennüance zur Folge. Zwar bleibt natürlich die Hauptfarbe behalten, es treten jedoch oft (besonders in den blasseren Mischungen) Farbentöne auf, die man nicht in den reinen Substanzen erblicken kann. — Übrigens thun diese geringen Farbenabweichungen wenig zur Sache: die Hauptsache für uns ist, dass das Kaliumosmiat in wechselnden Mengen im Kaliumtellurat aufgenommen wird.

Ein wichtiger Grund gegen die Isomorphie beider Salze scheint in dem abweichenden Krystallwassergehalt zu liegen. Das Osmiat wird als $K_2OsO_4 + 2Aq.$[2]), das Tellurat als $K_2TeO_4 + 5Aq.$[3]) angegeben.

Wegen dieser Abweichung untersuchte ich den Wassergehalt etwas näher.

Das Kaliumosmiat krystallisiert immer in denselben rosenroten Pyramiden; sie scheiden sich immer rein und scharf aus der alkalischen Lösung ab; Verwechslung mit einem zweiten verschieden hydrierten Salze

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 25. Anm. 1. 1891.

[2]) Bestimmt von dem Entdecker des Salzes Fremy (Journ. f. prakt. Chemie **33**, 411).

[3]) Analysiert von Berzelius (Lehrbuch, 5. Aufl. **3**, 175. 1845).

ist also nicht möglich, und hat man deshalb auch keinen besonderen Grund an der Richtigkeit des Wassergehaltes zu zweifeln.

Beim Kaliumtellurat dagegen habe ich bei den verschiedenen Krystallisationen aus mehr oder weniger konzentrierter Kalilauge[1]) deutlich zwei verschiedene Arten von Krystallen bekommen, die sich leicht (am schnellsten durch ihren starken Unterschied in der Doppelbrechung) voneinander unterscheiden lassen. Die ersten bilden schwach licht- und doppelbrechende, optisch zweiaxige Krystalle; ihre Form ist gewöhnlich die von flachen spitzen Rhomben, mit seitlicher Zuschärfung durch Pyramidenflächen. Die Auslöschung findet parallel den Diagonalen statt. Die zweite Art der Krystalle bildet stark licht- und doppelbrechende Tafeln oder balkenförmige Säulchen.

Bei den Mischungsversuchen mit Kaliumosmiat mischen sich die ersteren nicht, die letzteren wohl mit diesem Salze.

Schon wegen der starken Differenz in der Doppelbrechung vermutete ich hier zwei verschiedene Hydrate des neutralen Tellurats[2]), und zwar, wie fast ausnahmlos der Fall, in dem schwach doppelbrechenden das krystallwasserreichere, in dem stark doppelbrechenden das krystallwasserärmere Salz[3]).

Die Bestimmung des Wassergehaltes beider Salze hat dies durchaus bestätigt. Einige Male gelang es mir, beide Arten von Krystallen getrennt voneinander zu bekommen und sie in einer zur Wasserbestimmung genügenden Quantität rein zu erhalten. Das Krystallpulver wurde mit reiner Leinwand sorgfältig abgetrocknet und im Platintiegel über einer kleinen Flamme bis zum konstanten Gewichte schwach erhitzt.

---

[1]) Diese Krystallisationen fanden sowohl durch Auflösen von Tellursäure als von käuflichem Kaliumtellurat in Kalilauge statt. Das K_2TeO_4 des Handels (Trommsdorff) bildet ein weisses Mehl (keine Krystalle) und ist wahrscheinlich das geglühte, wasserfreie Salz.

[2]) Kali und Tellursäure bilden, ausser dem neutralen Salz (K_2TeO_4), noch mehrere saure Salze, wie $KHTeO_4$, $KHTe_2O_7$, $K_2Te_4O_{13}$. Aus Kalilauge kann selbstverständlich nur das neutrale Salz krystallisieren.

[3]) Ich ergreife die Gelegenheit, um nochmals (wie ich schon früher einige Male that) darauf hinzuweisen, wie brauchbar solche starke Unterschiede in der Licht- und Doppelbrechung sind, um verschieden hydrierte Salze voneinander zu unterscheiden, die man sonst leicht verwechseln kann. — Wenn in einer Lösung zwei verschiedene Hydrate desselben Salzes sich abgeschieden haben, so gehören die Krystalle, welche die blasseren Polarisationsfarben und die zarteren Umrisse zeigen, wohl ausnahmslos dem wasserreicheren Salz, während die lebhaft polarisierenden und mit starkem Relief versehenen Krystalle dem wasserärmeren Salz angehören. — Es ist dies ja auch selbstverständlich: das Wasser in seiner festen Form (also das Eis) hat einen geringen Brechungsexpo-

Die schwach doppelbrechenden Krystalle. Diese waren, unter dem Mikroskop betrachtet, sehr rein und fast frei von Einschlüssen. Ihr Gewichtsverlust durch Erhitzung betrug 24·1 %. Weil $K_2\,TeO_4 + 5\,Aq.$ 25·2 % H_2O verlangt, so ist wohl kein Zweifel übrig, dass wir es hier mit diesem wasserreicheren Hydrat zu thun haben. Es ist also dasselbe Salz, was Berzelius erhielt.

Die stark doppelbrechenden Krystalle. Diese konnte ich leider nicht so rein erhalten wie die vorigen; unter dem Mikroskop zeigten sie immer zahlreiche Mutterlaugeeinschlüsse. Da deshalb das Resultat etwas unsicher sein musste, wiederholte ich die Wasserbestimmung der so sorgfältig als möglich abgetrockneten Krystalle dreimal, und fand hierbei 13·6, 16·7 und 15·8 % Gewichtsverlust. Weil

$K_2\,TeO_4 + 2\,Aq.$ 11·9 % H_2O

und $K_2\,TeO_4 + 3\,Aq.$ 16·8 % H_2O

verlangt, so oszilliert das bestimmte Krystallwasser zwischen 2 und 3 Mol. H_2O. Obgleich es dichter bei 3 als bei 2 steht, so glaube ich dennoch letztere Zahl, als mehr der Wirklichkeit entsprechend, annehmen zu müssen, weil die Krystalle, wie erwähnt, verschiedene Mutterlaugeeinschlüsse enthielten.

Den besondern Umständen, unter welchen das Kaliumtellurat mit 5 Aq. und das mit 2 Aq. entstehen, bin ich nicht weiter nachgegangen, weil sie für den Zweck dieser Arbeit zu weit abwärts lagen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass das erste aus einer schwach, das zweite aus einer stark konzentrierten Kalilauge entstehen wird, weil diese Lauge bekanntlich stark wasserentziehend wirkt. Besonders wenn Wärme angewendet wird, wird das stark doppelbrechende Salz mit 2 Aq. entstehen.

Nebenbei sei noch erwähnt, dass ein wasserfreies $K_2\,TeO_4$, selbst aus warm konzentrierter Kalilauge, niemals entsteht.

---

nenten und eine sehr schwache Doppelbrechung (von beiden überzeugt man sich leicht, indem man ein wenig Schnee in einem Tropfen Wasser unter dem Mikroskop in polarisiertem Lichte betrachtet). Die Zufügung dieses „festen Wassers" (denn auch das Krystallwasser der Salze ist als solches zu betrachten) muss notwendigerweise die Licht- und Doppelbrechung der Salze abschwächen, ebenso wie auch das spezifische Gewicht, die Farbe etc. durch Krystallwasser abgeschwächt wird. Es sind deshalb die krystallwasserreicheren Salze bekanntlich leicht, blass, schwach lichtbrechend und blass polarisierend. Dass bei dieser Änderung der physikalischen Eigenschaften keine reine Additivität stattfindet, ist wohl selbstverständlich, so dass, wenn die Hydrate wenig im Wassergehalte differieren, das Mittel mit Vorsicht anzuwenden ist. Gewöhnlich ist solches jedoch nicht der Fall und sind die Hydrate stark abweichend und hat dann die leicht zu beobachtende Eigenschaft einen ausgezeichneten diagnostischen Wert.

Die oben beschriebenen Wasserbestimmungen zeigen uns deutlich, dass der chemische Einwand gegen die Isomorphie des tellursauren und osmiumsauren Kaliums jetzt gehoben ist. Das stark polarisierende Tellurat, welches sich mit dem $K_2OsO_4 + 2Aq$. innig mischt, ist wirklich $K_2TeO_4 + 2Aq$.

Weil also die chemische Zusammensetzung eine ähnliche ist, die innige Mischung nachgewiesen ist und gegen die Formanalogie, soweit dies mikroskopisch auszumachen ist, keine Einwände bestehen, indem die Krystalle beider Salze vermutlich rhombisch sind und die Abweichung im Habitus durch das Vorkommen von Zwischenformen ausgeglichen wird, so glaube ich wohl das Kaliumtellurat als isomorph mit dem Kaliumosmiat betrachten zu können [1]).

Schliesslich habe ich noch Mischversuche angestellt zwischen Kaliumosmiat und Kaliumsulfat (resp. -seleniat), welche ich aus stark kalihaltiger Lösung gemeinschaftlich krystallisieren liess. Sowohl das Sulfat als das Seleniat krystallisiert vollkommen farblos aus der Lösung, während sich neben ihnen die dunkelgranatroten Pyramiden des Kaliumosmiats abscheiden. Es findet hier keine Spur von Mischung statt.

Ich erlaube mir in Betreff der beschriebenen Mischversuche nochmals darauf hinzuweisen, wie wertvoll sie sind für das Studium der Isomorphie. Die Abtrennung der Tellurate von den Sulfaten, Seleniaten etc., welche durch die Mischversuche mit dem grünen Kaliummanganat entdeckt war, wurde vollkommen bestätigt durch die Mischversuche mit dem roten Kaliumferrat, während die vermutete Zusammengehörigkeit des Tellurs zu den Platinmetallen durch die Mischung des Tellurats mit dem Osmiat des Kaliums eine neue Stütze erhielt.

Nicht unwichtig schien es mir, auch das Kaliumrutheniat auf seine Mischfähigkeit mit dem Kaliumtellurat zu untersuchen.

[1]) Die Möglichkeit, dass statt Isomorphie Isodimorphie auftritt, ist natürlich durchaus nicht ganz ausgeschlossen. Gelingt es uns, beide Krystalle in grösseren, zur Winkelmessung geeigneten Individuen zu erhalten, so liesse sich dies entscheiden. — Vorläufig halte ich die direkte Isomorphie für wahrscheinlicher. Ich mache indessen zugleich darauf aufmerksam, dass wenn auch Isodimorphie nachgewiesen würde, dies bezüglich der Zusammengehörigkeit der Osmiate und Tellurate, welche durch die innige Mischungsfähigkeit und die chemische Analogie genügend bewiesen ist, keine Änderung bringen würde.

Kaliumrutheniat, $K_2RuO_4 + Aq.$, ist ein hygroskopisches Salz, welches sich mit rotbrauner bis oranger Farbe in Wasser und Kalilauge löst. Die Lösung in Kalilauge ist ziemlich beständig, indem sich die leicht entstehenden höher oxydierten Salze, wie z. B. das grüne heptaruthensaure Kalium $KRuO_4$, in starke Kalilauge zersetzen in Sauerstoff und K_2RuO_4, eine dem Verhalten des $KMnO_4$ in Kalilauge völlig analoge Erscheinung.

Die orangerote Lösung des K_2RuO_4 in Kalilauge wurde deshalb zu dem Versuche benutzt. Beim Verdampfen treten die dunkelrotbraunen, deutlich doppelbrechenden Krystalle des Rutheniats auf.

Das Salz ist von Debray und Joly [1]) in Krystallen erhalten worden, welche von Dufet [2]) gemessen worden sind und sich als rhombisch erwiesen, ohne dass jedoch eine krystallographische Analogie mit dem Sulfate, Seleniate etc. ersichtlich wäre.

Die dunkle rotbraune Farbe des Kaliumrutheniats macht es in hohem Grade geeignet zur Untersuchung des Isomorphismus mit analog konstituierten farblosen Salzen.

Zwar ist das Salz im Krystallwassergehalt (1 Moleküle H_2O) sowohl abweichend von den Sulfaten, Seleniaten etc., welche wasserfrei sind, als von den Telluraten und Osmiaten, welche mehr Krystallwasser enthalten, da jedoch immer die Möglichkeit existiert, dass entweder der Wassergehalt unrichtig bestimmt ist, oder dass mehrere Hydrate vorkommen können, so glaubte ich dennoch, die Mischversuche nicht versäumen zu müssen.

Es wurden zuerst eine Reihe Mischversuche angestellt mit K_2SO_4, K_2SeO_4 etc. Die konzentrierten Lösungen dieser Salze wurden in der roten Lösung des Kaliumrutheniats in Kalilauge getragen und die Mischung nach geringer Erwärmung der Krystallisation überlassen. Es krystallisierten hierbei jedoch das K_2SO_4, K_2SeO_4 etc. vollkommen farblos aus, so dass, die sehr stark färbende Kraft des Rutheniats in Betracht gezogen, auch nicht die geringste Spur von Mischung stattfand und deshalb hier von Isomorphie keine Rede sein kann.

Weiter wurde Kaliumtellurat in der alkalischen Rutheniatlösung unter Erwärmung gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das Tellurat in seinen dünnen rektangulären Tafeln vollkommen farblos aus, so dass auch hier keine isomorphe Mischung stattfindet.

Schliesslich wurde noch das Kaliumosmiat in der alkalischen Rutheniatlösung unter Erwärmen gelöst: die auskrystallisierten Pyramiden des

[1]) Compt. rend. **106**, 1497.

[2]) Bull. Soc. Min. **11**, 216. 1888.

$K_2OsO_4 + 2Aq$. hatten genau dieselbe rosenrote Farbe, welche sie im reinen Zustande zeigen, und ist also auch hier (obwohl selbstverständlich nicht so deutlich wie bei den vorigen farblosen Salzen) keine Mischung zu beobachten.

Der aus obigen Versuchen herzuleitende Schluss kann nicht anders lauten, als: die Rutheniate gehören ungeachtet der Übereinstimmung in Zusammensetzung weder in die grosse isomorphe Gruppe der Sulfate, Seleniate etc., noch in die kleine der Tellurate und Osmiate. In isomorpher Beziehung stehen sie also isoliert, ebenso wie z. B. die Uranate[1]).

Von den übrigen Platinmetallen bilden weder Platin noch Palladium eine Säure $H_2\overset{VI}{R}O_4$; Rhodium zwar die Säure, jedoch keine Salze. Nur das Iridium soll mit geschmolzenem Salpeter nach Claus ein dunkelgrünes Kaliumiridiat bilden, welches sich aber in Wasser in ein saures und ein basisches Salz spaltet. Versuche, welche ich anstellte, um zwischen diesem Salze und Kaliumsulfat einerseits, Kaliumtellurat andererseits, isomorphe Mischungen hervorzurufen, führten zu keinem Resultat.

Es giebt noch einige Metalle, wie Kupfer, Thallium, Wismut, welche farbige Superoxyde bilden, die sich mit Basen zu Salzen vereinigen können. Diese Superoxyde resp. ihre Kalisalze bilden sich gewöhnlich ebenso wie das Kaliumferrat, indem man durch Kalilauge, in welchem das Hydroxyd des betreffenden Metalls suspendirt ist, Chlor leitet. Auf diese Weise bildet das Kupfer ein rubinrotes kupfersaures Kalium, das Thallium ein violettes thalliumsaures Kalium, das Wismut ein orangerotes wismutsaures Kalium.

Obgleich diese Verbindungen sehr instabil sind und ihre Zusammensetzung meistens sehr ungenügend bekannt ist, so ist jedoch immer die Möglichkeit vorhanden, dass sie dem $K_2\overset{VI}{R}O_4$ ähnliche Salze bilden würden, welche sich mit den farblosen Salzen dieser Reihe mischen konnten.

Es haben jedoch die Versuche keine Resultate geliefert, indem die erwarteten Mischungserscheinungen nicht auftraten.

[1]) Diese Zeitschr. 8, 69. 1891.

XVIII. Nachtrag zum Abschnitt X[1]).

Ammoniumchromat $(NH_4)_2\,Cr\,O_4$.

Ich hatte früher[2]) den Krystallen dieses Salzes schon auf Grund der Messungen Wyrouboffs eine isolierte Stelle gegeben und sie, obwohl sie bis jetzt als rhombisch galten, für nicht isomorph mit dem wasserfreien $Na_2\,S\,O_4$ (was von Wyrouboff auf Grund eines übereinstimmenden Winkels behauptet wurde) erklärt; ebensowenig wie mit $K_2\,S\,O_4$, $K_2\,Cr\,O_4$ u. s. w.

Eine von Herrn Muthmann[3]) angestellte Messung an zufälligerweise sehr schönen Krystallen des $(NH_4)_2\,Cr\,O_4$, welche von Jäger und Krüss dargestellt waren, zeigte, dass dieses Salz nicht rhombisch, sondern monoklin krystallisierte. Später hat Wyrouboff[4]) selbst seinen Irrtum anerkannt (der dadurch verursacht war, dass er Zwillinge für einfache Krystalle angesehen hat) und die Resultate Muthmanns bestätigt.

Ich kann den Nachweis des monoklinen Krystallsystems des Ammoniumchromats, welches in dieser Beziehung also sowohl von K_2SO_4, K_2CrO_4 u. s. w. als von $Na_2\,S\,O_4$ abweicht, einigermassen als eine Bestätigung meiner ursprünglichen Ansicht des Isoliertstehens des $(NH_4)_2\,Cr\,O_4$ ansehen, indem jetzt von einer Vereinigung dieses Salzes mit einer der beiden genannten Gruppen durch direkte Isomorphie erst recht nicht mehr die Rede sein kann, so dass Versuche, durch Aufsuchen von Winkelähnlichkeiten eine sogenannte „Isomorphie“ herbeizuführen, hier nicht am Platze sind.

Die ursprünglich von Wyrouboff angegebene Übereinstimmung des Ammoniumchromats mit $Na_2\,S\,O_4$ auf Grund eines Prismenwinkels von 129° fällt dadurch weg, weil dieser Winkel beim $(NH_4)_2\,Cr\,O_4$ kein Prismenwinkel ist, sondern die Neigung zweier Orthopinakoïde eines Zwillings. Es mag dies wiederum als Beispiel gelten, wie gefährlich eine Schlussfolgerung aus der Analogie eines Krystallwinkels zweier Körper ist.

Wenn also diese „Isomorphie“, welche überhaupt durch den grundverschiedenen chemischen Charakter der beiden Salze schon an und für sich ganz unwahrscheinlich war, jetzt wohl absolut beseitigt ist, so ist das Verhältnis von Ammoniumchromat zu Ammoniumsulfat nicht so leicht zu bestimmen. Dass hier jedoch ungeachtet der grossen chemischen

---

1) Diese Zeitschr. 8, 24. 1891. 2) Diese Zeitschr. 8, 40. 1891.
3) Berl. Ber. 22, 2032. 1889. 4) Bull. Soc. Min. 13, 77. 1890.

Analogie von echter Isomorphie keine Rede ist, war früher schon auf Grund der Differenzen in Habitus und Winkel wahrscheinlich und ist jetzt durch Nachweis des abweichenden Krystallsystems des Chromats zur Gewissheit geworden.

Dennoch sind, wie zu erwarten, beide Salze isodimorph. Wyrouboff[1]) untersuchte die Mischkrystalle beider Salze und fand, dass die Mischungen von 0 bis 51 % $(NH_4)_2 CrO_4$ rhombisch, die von 86 bis 100 % $(NH_4)_2 CrO_4$ monoklin waren, so dass auch hier (wie gewöhnlich in isodimorphen Mischungsreihen) eine grosse Lücke auftritt[2]).

Ob jedoch das Ammoniumchromat mit dem Ammoniumsulfat ausser diesem isodimorphen Zusammenhang noch einen morphotropischen hat, oder, was eigentlich dasselbe ist, ob die instabile rhombische Modifikation des $(NH_4)_2 CrO_4$ mit der stabilen monoklinen Modifikation dieses Salzes morphotropische Beziehungen aufweist, dies ist eine dieser heiklen Fragen in der krystallographischen Chemie, welche sich deshalb so schwierig bestimmt lösen lassen, weil wir die Grenzen nicht kennen, innerhalb welcher solche „morphotropische Beziehungen“ noch wirklich existieren.

Wyrouboff[3]) betrachtet beide Salze als krystallographisch analog, wie denn überhaupt dieser Forscher sehr geneigt ist, Winkelähnlichkeiten aufzuspüren oder Axenverhältnisse durch Multiplikationen mit Faktoren miteinander stimmen zu lassen, während ich umgekehrt mit Rücksicht auf die gar zu leichte Anwendbarkeit dieses Verfahrens sehr zurückhaltend bin in dieser Hinsicht und es nur bei auffallender Ähnlichkeit von Habitus und mehreren Krystallwinkeln für erlaubt ansehe.

Die ganze Erscheinung der Morphotropie, wie sie von Groth aufgefasst ist, ist doch nur bei solchen Körpern anwendbar, welche bei den successiven chemischen Substitutionen verhältnismässig schwache krystallographische Änderungen erfahren. Will man den Begriff ausdehnen auf krystallographisch stark abweichende Körper, so ist es einleuchtend, dass, obwohl es auch hierbei immer gelingen wird einige mehr oder weniger forcierte „Übereinstimmungen“ zu entdecken, die ganze Sache illusorisch wird.

---

[1]) l. c. 85.

[2]) Schon früher (Bull. Soc. Min. **2**, 175, 1879) wies Wyrouboff die gegenseitige Mischfähigkeit von $(NH_4)_2 CrO_4$ mit $K_2 CrO_4$ nach, und deshalb ihren isodimorphen Zusammenhang. Ich machte auch schon hierauf aufmerksam (diese Zeitschr. **8**, 43. 1891).

[3]) l. c. 87.

Ich glaube deshalb behaupten zu können, dass man im allgemeinen bei dem Forschen nach morphotropischen Beziehungen[1]) zweier Körper gut thut, wenn die Ähnlichkeit ihrer Krystalle nicht sehr frappant und jedem sofort auffallend ist, das weitere Suchen nach einer Winkelanalogie und das Umändern der Axenverhältnisse einfach bleiben zu lassen und beide Körper als krystallographisch unabhängig zu betrachten.

Was die krystallographische Analogie zwischen der rhombischen und der monoklinen Modifikation des Ammoniumchromats betrifft, so bin ich folgender Ansicht über solche Ähnlichkeiten bei dimorphen Körpern im allgemeinen.

---

[1]) Ich will hier nebenbei noch bemerken, dass *Groth* unter Morphotropie mehr die *Änderung* der Krystallform durch Substitution von verschiedenen Atomen im Molekül betrachtet, während ich die Erscheinung der krystallographischen *Übereinstimmung*, welche alle die substituierten Produkte zeigen, Morphotropie nenne. Man wird einsehen, dass dies in der praktischen Anwendung des Begriffes wenig Unterschied bringt, weil die krystallographischen Änderungen immer zwischen verhältnismässig engen Grenzen auftreten müssen, wenn von Morphotropie überhaupt die Rede sein soll, wie man denn auch die heutzutage viel aufgesuchten morphotropischen Beziehungen auf krystallographisch ähnliche Körper beschränkt und auch nur solche Körper „morphotrop" nennt. Die geringe Abweichung in der Definition, die ich mir erlaubt habe, scheint mir insoweit nützlich, dass, wenn die Substitution keine Änderung hervorruft, z. B. wenn die Körper regulär bleiben (wie es z. B. oft bei den ersten Substitutionen vorkommt, während erst die späteren andere Systeme geben), man nach meiner Ansicht doch hierbei von Morphotropie reden kann, obwohl hier keine eigentliche „Änderung" auftritt. So können zwei in regulären Oktaëdern auftretende chemisch verschiedene Substitutionsprodukte, ohne eigentlich isomorph zu sein, ganz gut als morphotrop bezeichnet werden. — *Wyrouboff* (l. c. 91) will durchaus nichts wissen von Morphotropie und betrachtet diesen in ganz Deutschland seit mehreren Jahren mit lebhaftem Beifall aufgenommenen Begriff als einen vollkommen überflüssigen neuen Namen, was er jedoch nach meiner Ansicht nicht gehörig verteidigt. Es ist selbstverständlich, dass wenn *Wyrouboff* den Begriff „Isomorphie" als so elastisch betrachtet, dass er nicht die geringste Ähnlichkeit mit der ursprünglichen *Mitscherlich*schen Auffassung mehr hat, sondern Raum bietet für allerlei ganz andere krystallochemische Erscheinungen, auch der Begriff Morphotropie hierin begriffen sein wird. Diese ausgedehnte „Isomorphie in weitestem Sinne" hat jedoch eben durch ihre ungeheure Dehnbarkeit nicht den geringsten chemischen Nutzen mehr. Die heutzutage immer mehr angenommene Trennung in Isomorphie in engerem Sinne (d. h. den sogenannten „klassischen" Isomorphismus *Mitscherlichs*) und in die davon grundverschiedene Morphotropie ist bei weitem viel nützlicher als die vagen und elastischen Ansichten, welche ungeachtet ihres philosophischen Anstrichs fast vollständig steril sind. — Was schliesslich das Argument *Wyrouboffs*, dass das *Gesetz* der Morphotropie, also der Zusammenhang zwischen chemischer und krystallographischer Änderung noch nicht entdeckt ist, betrifft, so kann dies doch wohl nicht als Grund dienen, um die Existenz der Erscheinung selbst zu verneinen!

Zwei dimorphe Substanzen können bekanntlich einander sowohl sehr ähnlich als sehr unähnlich sehen. Von beiden sind Beispiele anzuführen. Äusserst ähnlich sehen sich monokliner Kalifeldspat (Orthoklas) und trikliner (Mikroklin). Sehr unähnlich sehen sich rhombischer und monokliner Schwefel. Die beiden ersten kann man morphotrop nennen, die beiden letzten krystallographisch unabhängig. — Dass beide Fälle vorkommen müssen, ist selbstverständlich. Bei zwei dimorphen Körpern haben wir zu unterscheiden: a) die Identität der chemischen Substanz selbst, b) die abweichende Polymerisation. Der erste Einfluss ist bestrebt, die physikalischen und krystallographischen Eigenschaften (wie spezifisches Gewicht, Farbe, Lichtbrechungsvermögen, Krystallform) beider Körper ähnlich zu machen, der zweite dagegen wird mehr oder weniger starke Differenzen in diesen Eigenschaften hervorrufen, indem wegen der Kondensation Kontraktionen im Molekulargebäude entstehen, die bald mehr bald weniger auf die physikalischen Eigenschaften influieren. Es wird also von der Stärke beider entgegengesetzt wirkender Einflüsse abhängen, ob Ähnlichkeiten oder Differenzen in den Eigenschaften auftreten werden.

Leider giebt es ausser den Fällen, wo die Ähnlichkeit entweder so gross oder so gering ist, dass kein Zweifel möglich ist, verschiedene andere, wo man sehr in der Ansicht schwanken kann. So ist z. B. Kalkspat hexagonal, Aragonit pseudohexagonal. Ja es kann sogar eine Aragonitsäule mit Brachypinakoid und Basis einem Kalkspatprisma mit oP äusserlich täuschend ähnlich sehen. Kann man dies als eine morphotropische Ähnlichkeit, d. h. als eine Äusserung des Strebens nach hexagonaler Symmetrie des Calciumkarbonats, ungeachtet der abweichenden Polymerisation in beiden Fällen, betrachten, oder ist es nur Zufall? Dies ist schwer zu entscheiden.

Ein anderer Fall, wo die Körper einander zwar unähnlich sehen, aber durch eine einfache Änderung ein frappant analoges Axenverhältnis bekommen können, ist das bekannte Beispiel von Augit und Hornblende[1]). Auch hier ist man im Zweifel, obwohl ich für mich geneigt bin, solche nicht natürliche Analogien (denn beide Silikate sehen

---

[1]) Ich betrachte Pyroxen und Amphibol, sowohl auf Grund des klassischen Versuchs von Mitscherlich und Rose, dass geschmolzene Hornblende mit Prismawinkeln von $124\frac{1}{2}^\circ$ als Augit mit Prismawinkeln von 87° erstarrt, als wegen der Uralitisierung des Pyroxens immer als zwei dimorphe Modifikationen, obwohl in den letzten Zeiten ein Bestreben sichtbar ist, die Hornblendeformel, $Mg_2Ca(SiO_3)_4$, abweichend von der Augitformel, $MgCa(SiO_3)_2$, zu schreiben.

einander wirklich unähnlich), als nicht zur Morphotropie gehörend bei Seite zu lassen.

Kehren wir jetzt zu unserm Beispiel von $(NH_4)_2 CrO_4$ und $(NH_4)_2 SO_4$ zurück. Hier sehen die Krystalle einander wirklich durchaus unähnlich. Wyrouboff will sie dennoch miteinander zur Übereinstimmung bringen und gründet dies auf die Ähnlichkeit eines Winkels und auf einen von ihm angestellten Versuch, dass die Krystalle des $(NH_4)_2 CrO_4$ in einer konzentrierten Lösung des $(NH_4)_2 SO_4$ weiter fortwachsen, wobei die Flächen g' des Sulfats und h' des Chromats einander parallel zu stehen kommen.

Wie interessant auch dieser Versuch ist und wie nützlich vielleicht für die richtige Aufstellung der Krystalle, so muss ich doch vor unrichtigen Schlussfolgerungen warnen.

Wir haben schon bei den Mineralien zahlreiche Beispiele derartiger parallelen Verwachsungen, ebenso kennen wir sie bei den künstlichen Verbindungen (besonders durch die Lehmannschen Untersuchungen, welcher in seiner „Molekularphysik" zahlreiche Beispiele derartiger gesetzmässiger Verwachsungen anführt), ohne dass hierbei weder von chemischer noch von krystallographischer Analogie die Rede sein kann. Ein Körper, besonders ein solcher, welcher starkes Krystallisationsvermögen besitzt, kann, in die konzentrierte Lösung eines chemisch und krystallographisch vollkommen verschiedenen Körpers gebracht, einen richtenden Einfluss bei der Ausscheidung der neuen Substanz ausüben, so dass zwischen einigen Krystallflächen eine auffallende Parallelität besteht, ohne dass dies uns zu weiteren Schlussfolgerungen berechtigt. Als sehr sprechend kann der bekannte von Frankenheim[1]) stammende Versuch betrachtet werden: Lässt man auf einem frisch abgespalteten Glimmerblättchen eine Lösung von Jodkalium verdampfen, so ordnen sich die ausscheidenden KJ-Krystalle in bestimmte parallele Richtungen, welche mit bestimmten krystallographischen Richtungen in dem Glimmer zusammenfallen. Jeder weitere Schluss verbietet sich nicht nur auf chemischem, sondern auch auf krystallographischem Gebiete. Die monoklinen Glimmertafeln und die regulären Jodkaliumkrystalle sehen einander zu unähnlich, um, wenn man sich wenigstens nicht in unfruchtbaren Spekulationen verlieren will, auf natürliche Weise miteinander in Verbindung gebracht zu werden[2]).

[1]) Pogg. Ann. **37**, 521. 1836.

[2]) Ausserdem giebt Lehmann noch zahlreiche fast ebenso stark sprechende Beispiele, wie Chlorkalium mit Jod, Salmiak mit Chlorcalcium etc. an. Überhaupt

Es besteht eben der grosse Nutzen dieses Versuchs von Glimmer und Jodkalium in dem Nachweis, mit wie grosser Reserve man Schlussfolgerungen aus derartigen parallelen Verwachsungen auffassen muss, und wie viel besser man thut, ihnen überhaupt keine entscheidende Kraft in den schwierigen Fragen der Analogie von zwei Körpern zu gestatten.

Ich kann mich also auch hier durchaus nicht vereinigen mit der Ansicht Wyrouboffs, welcher diese gesetzmässige Verwachsung und die Ähnlichkeit eines einzigen Winkels benutzt, um $(NH_4)_2CrO_4$ mit $(NH_4)_2SO_4$ in krystallographische Verbindung zu bringen, um schliesslich wiederum als Folge dieser das Ammoniumchromat in die grosse Gruppe des K_2SO_4, K_2SeO_4 u. s. w. einzureihen, wie er es in seiner Tabelle auf Seite 86 thut[1]), während ich es vorziehe, das Ammoniumchromat als krystallographisch völlig unabhängig von den Gliedern dieser Reihe zu betrachten.

Als sehr wichtig dagegen betrachte ich die von Wyrouboff in seiner citierten Arbeit nachgewiesene grosse Formanalogie zwischen Ammoniumchromat, Ammoniumselenìat und Ammoniummolybdat[2]). Die Übereinstimmung in Habitus und Krystallwinkel dieser drei monoklinen Krystalle ist wirklich so auffallend, wie z. B. nur ein Blick auf die von Wyrouboff gegebene Winkeltabelle (S. 82) zeigt, dass man hier wohl ohne Bedenken echte Isomorphie annehmen kann.

Die Axenverhältnisse sind:

$(NH_4)_2CrO_4$	$a:b:c = 1{\cdot}815:1:1{\cdot}222$;	$\beta = 77^\circ 41'$	(Muthmann)
$(NH_4)_2SeO_4$	$a:b:c = 1{\cdot}758:1:1{\cdot}206$;	$\beta = 77^\circ 15'$	(Topsoë)
$(NH_4)_2MoO_4$	$a:b:c = 1{\cdot}757:1:1{\cdot}206$;	$\beta = 80^\circ 7'$	(Marignac).

verweise ich in dieser Beziehung auf die „Molekularphysik" (Bd. I, 393 u. f.) desselben Autors, wo diese regelmässigen Verwachsungen sehr verschiedener Körper ausführlich und gründlich beschrieben werden.

[1]) Als wesentlich betrachte ich die Änderung, dass Wyrouboff jetzt in dieser Tabelle die Bi- und Trichromate des Kaliums, Rubidiums und Ammoniums, welche er früher mit den neutralen Sulfaten und Chromaten dieser Metalle auf Grund einiger Winkelanalogien vereinigte, weggelassen hat und hiermit zu den allgemein herrschenden Ansichten über Isomorphie zurückgekehrt ist.

[2]) Letzteres ist selbstverständlich nicht das gewöhnlich vorkommende Ammoniummolybdat (das bekannte Reagens auf Phosphorsäure), welches ein saures krystallwasserhaltiges Salz ist, $((NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, sondern das neutrale wasserfrei krystallisierende $(NH_4)_2MoO_4$, welches nur aus einer sehr stark ammoniakalischen Lösung sich abscheidet.

Sie bilden eine selbständige Gruppe, welche zwar in isodimorphem Verhältnisse zu der grossen Gruppe des Kaliumsulfats steht, sonst aber mit dieser keine krystallographische Analogien zeigt.

Ich gebe hier schliesslich die infolge der neuern Untersuchungen etwas modifizierte Tabelle der Sulfate, Seleniate u. s. w. der Metalle der Kaliumgruppe. Sie tritt also an die Stelle der früheren Tabelle I [1]).

Zusammensetzung	Krystallsystem und Axenverhältnis
	Rhombisch (pseudo-hexagonal)
K_2SO_4	0·5727 : 1 : 0·7464 (Mitscherlich)
$(NH_4)_2SO_4$	0·5643 : 1 : 0·7310 (Mitscherlich)
Rb_2SO_4	0·578 : 1 : 0·747 (Bunsen)
Cs_2SO_4	
Tl_2SO_4	0·5539 : 1 : 0·7319 (v. Lang)
K_2SeO_4	0·5724 : 1 : 0·7296 (Mitscherlich)
Rb_2SeO_4	
Cs_2SeO_4	
Tl_2SeO_4	
K_2CrO_4	0·5695 : 1 : 0·7297 (Mitscherlich)
Rb_2CrO_4	0·5665 : 1 : 0·749 (Piccard)
Cs_2CrO_4	
K_2MnO_4	0·5638 : 1 : 0·757 (Mitscherlich)
Rb_2MnO_4	
Cs_2MnO_4	
K_2WO_4	
K_2MoO_4	
K_2FeO_4	
	Monoklin
$(NH_4)_2SeO_4$	1·758 : 1 : 1·206 β : 77°15′ (Topsoë)
$(NH_4)_2CrO_4$	1·815 : 1 : 1·222 β : 77°41′ (Muthmann)
$(NH_4)_2MoO_4$	1·757 : 1 : 1·206 β : 80°7′ (Marignac)
Tl_2CrO_4	Rhombisch (vermutlich)

Was das Natriumchromat betrifft und seine beiden Hydrate $Na_2CrO_4 + 2Aq$ und $Na_2CrO_4 + 4Aq$, deren Darstellung mir nicht gelungen war [2]), so war Herr Wyrouboff so freundlich, mir letzteres Salz zuzuschicken, dessen Gehalt von $4H_2O$ ich vollkommen bestätigen konnte [3]). Was das Chromat mit $2H_2O$ betrifft, so schrieb mir Herr Wyrouboff, dass seine Darstellung sehr schwierig war und ihm selbst

[1]) Diese Zeitschr. 8, 54. 1891.

[2]) Diese Zeitschr. 8, 50. 1891.

[3]) Ich fand 31·95 und 31·34 % H_2O; die Formel verlangt 30·77 % H_2O.

nicht immer gelang. Ich kann jedoch eine Identifizierung dieses Hydrats, welches in Pyramiden auftreten soll, mit den zarten Nadeln, die aus einer konzentrierten Na_2CrO_4-Lösung in der Kochhitze sich absetzen und welche ich für wasserfreies Na_2CrO_4 halte, nicht zugeben.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass das von mir früher provisorisch als rhombisch bestimmte wasserfreie Lithiumsulfat nach Wyrouboff auf Grund von Messungen an durch Kontraktion beim Abkühlen entstandenen Spaltungsflächen der erstarrten Schmelze dieses Salzes monoklin sein soll.

Die Sulfowolframate und Sulfomolybdate des Kaliums und Ammoniums.

Anhangsweise will ich noch erwähnen, dass bestimmte Mischungsverhältnisse denkbar sind zwischen den Salzen der K_2SO_4-Gruppe und den Sulfowolframaten und Sulfomolybdaten des Kaliums und Ammoniums. Es kommen letztere in chemischer Zusammensetzung sehr mit ersteren überein, sie sind wasserfrei und besitzen nur statt des Sauerstoffs der Oxysalze den Schwefel der Sulfosalze.

Unter sich bilden die Sulfosalze eine schöne isomorphe Gruppe; sie krystallisieren alle rhombisch in ähnlichen Krystallen, welche analoge Axenverhältnisse aufweissen.

K_2WS_4 $a:b:c = 0{\cdot}7495:1:0{\cdot}5665$[1] (Kalkowsky)
$(NH_4)_2WS_4$ $a:b:c = 0{\cdot}7783:1:0{\cdot}5675$ (Vater)
$(NH_4)_2MoS_4$ $a:b:c = 0{\cdot}7845:1:0{\cdot}5692$ (Haushofer).

Dass sie sich weiter unter sich auch isomorph mischen, zeigte vor einigen Jahren schon Vater[2], indem das hellorangefarbige $(NH_4)_2WS_4$

[1] Dass eine besondere Veranlassung, die Axe c bei diesen Sulfosalzen zu verdoppeln, um die Übereinstimmung mit den Axenverhältnissen des $BaSO_4$, $PbSO_4$ etc. hervortreten zu lassen, wie Fock in seinen krystallographisch-chemischen Tabellen (S. 41, 1890) thut, existiert, sehe ich nicht ein, weil eben von einer Isomorphie oder Morphotropie solcher chemisch durchaus unähnlichen Verbindungen keine Rede sein kann. — Fast noch merkwürdiger sind die von Fock (l. c. 42) angegebenen Beziehungen zwischen den Axenverhältnissen des $BaSO_4$, $PbSO_4$ etc. zu dem Kaliumpermanganat. Es sind eben solche „krystallographischen Beziehungen" weiter nichts als Beweise dafür, wie leicht man Axenverhältnisse durch Multiplikation mit Faktoren zur Übereinstimmung bringen kann, ohne dass eine wirkliche Ursache für derartige Analogien existiert. Man sollte doch endlich diese Spielereien mit Zahlen bleiben lassen. Ohne der Wissenschaft Gewinn zu bringen, führen sie den Geist auf Irrwege, indem durch sie ein Zusammenhang vermutet wird, welcher in Wirklichkeit durchaus nicht besteht.

[2] Zeitschr. f. Krystall. **10**, 393. 1885.

schon bei einem geringen Gehalte an $(NH_4)_2 MoS_4$ eine tiefrote Färbung annahm.

Weil diese Sulfosalze eine kräftige Farbe besitzen (besonders bei den dunkelroten, fast undurchsichtigen Sulfomolybdaten ist dies der Fall), sind sie sehr brauchbar zu Mischversuchen mit den analog zusammengesetzten farblosen Oxysalzen. Zwar ist direkte Isomorphie schon wegen der abweichenden Krystallform ausgeschlossen, möglich bleibt es immer, dass zwischen beiden ein isodimorpher Zusammenhang existiert. Von diesen Mischversuchen sind natürlich die Wolframate und Molybdate selbst ausgeschlossen, indem diese sich sofort mit dem Sulfosalz unter Abscheidung von Schwefelwolfram (resp. Schwefelmolybdaten) zersetzen würden. Mit den Sulfaten und Seleniaten ist jedoch ein Mischversuch sehr gut möglich.

Lässt man die schwarzrote Lösung des $K_2 Mo S_4$[1]) zusammen mit einer Lösung von $K_2 SO_4$ verdampfen, so sieht man unter dem Mikroskope deutlich, wie die dunkelrubinroten Säulchen des Sulfomolybdats sich neben den vollkommen farblosen Krystallen des Sulfats abscheiden, ohne dass in letzteren eine Spur von Färbung sichtbar ist.

Ein ähnlicher Mischversuch von $(NH_4)_2 MoS_4$ mit $(NH_4)_2 SO_4$ lieferte dasselbe negative Resultat.

Es ist dieser absolute Mangel an Mischfähigkeit zwischen den Sulfosalzen und Oxysalzen wiederum ein Beweis dafür, wie trotz auffallender chemischer Analogie Körper in isomorpher resp. isodimorpher Beziehung sich gegenseitig ganz unabhängig verhalten können. Es braucht wohl keines weiteren Hinweises darauf, dass von jedem Versuche die Axenverhältnisse dieser Oxy- und Sulfosalze in „Übereinstimmung" zu bringen, abgesehen werden muss.

Obwohl $K_2 WO_4$ (resp. $K_2 MoO_4$) sich wegen der Zersetzung nicht mit $K_2 WS_4$ (resp. $K_2 MoS_4$) mischen kann, so ist, weil letzteres Sulfosalz nicht mischbar ist mit $K_2 SO_4$ (welches, wie ich früher nachwies, mit $K_2 WO_4$ und $K_2 MoO_4$ mischbar und isomorph ist), somit auch jeder Gedanke an Isomorphie und Isodimorphie zwischen $K_2 WO_4$ und $K_2 WS_4$ (resp. $K_2 MoO_4$ und $K_2 MoS_4$) ausgeschlossen. Die Konstatierung dieser Thatsache ist in soweit von Wichtigkeit, als zwischen dem Oxysalze und dem Sulfosalze eine Reihe intermediärer Oxysulfosalze vorkommt,

[1]) Die Darstellung geschah nach dem von Krüss angegebenen Verfahren: langdauerndes Leiten eines $H_2 S$-Stromes durch eine kalihaltige (oder bei dem NH_4-Salz ammoniakalische) Lösung des Molybdats. Die anfänglich farblose Lösung wird bald gelb, dann rot und schliesslich fast schwarz, bis sich endlich das Sulfosalz in nadelförmigen Krystallen abscheidet.

wobei man in Zweifel sein könnte, ob dies wirklich chemische Verbindungen oder eher isomorphe Gemische sind:

K_2WO_4	K_2MoO_4
K_2WO_3S	K_2MoO_3S
$K_2WO_2S_2$	$K_2MoO_2S_2$
K_2WOS_3	K_2MoOS_3
K_2WS_4	K_2MoS_4

Es ist wohl als sicher zu betrachten, dass alle diese Oxysulfowolframate und -molybdate chemische Verbindungen sind, wobei das Verhältnis zwischen Schwefel und Sauerstoff immer konstant ist, und dass von einer Mischungsreihe hier keine Rede ist. Ausserdem haben die Oxysulfosalze eine abweichende Krystallform, wie z. B. das von Kalkowsky gemessene Ammoniumdisulfowolframat $(NH_4)_2WS_2O_2$, welches triklin ist.

Eine ganz andere Sache ist selbstverständlich, ob zwischen diesen Oxysulfosalzen morphotropische Beziehungen stattfinden können, was natürlich durchaus nicht unmöglich ist.

XIX. Die Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid.

Es sind die gelbbraunen Würfel, welche sich aus einer eisenchloridhaltigen Salmiaklösung abscheiden, neuerdings von Herrn H. W. B. Roozeboom[1]) mit Bezug auf die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Lösung und Krystallen näher untersucht worden. Es hat diese interessante Arbeit einige merkwürdige Resultate geliefert, auch in Betreff der Zusammenstellung der Mischkrystalle selbst.

Roozeboom fand, dass der sich mit Salmiak innig mischende Körper nicht, wie Lehmann[2]) und ich[3]) vermuteten, das Doppelsalz $4NH_4Cl + Fe_2Cl_6 + 2Aq.$, sondern das Hydrat des Eisenchlorids $Fe_2Cl_6 + 7Aq.$ ist, welches selbst doppelbrechend und pleochroïtisch ist, so dass weiter die Erklärung der Doppelbrechung und des Pleochroïsmus der Würfel keine Schwierigkeiten hat, wenn man nur direkte Einlagerung der doppelbrechenden Teilchen des Hydrats zwischen den regulären Salmiakteilchen annimmt.

Obwohl sich das Mischproblem auf diese Weise ziemlich befriedigend lösen lässt, indem die Doppelbrechung der Würfel teilweise durch die eingeschlossene anisotrope Substanz, teilweise durch innere Spannungen,

1) Diese Zeitschr. **10**, 145. 1892. 2) Molekularphysik **1**, 428.
3) Diese Zeitschr. **9**, 396. 1892.

welche bei derartigen Mischungen unvermeidlich sind, verursacht wird, will Roozeboom dennoch auf Grund einiger Beobachtungen lieber zu der allerdings etwas willkürlichen Annahme der Einlagerung einer regulären Modifikation des Eisenchloridhydrats greifen, so dass nach ihm die Erscheinung zu vergleichen wäre mit der echt isomorphen Mischung zweier regulären Körper, wie z. B. zweier Alaune oder Baryum- und Bleinitrat, und die Doppelbrechungserscheinungen lediglich den hierbei auftretenden inneren Spannungen zuzuschreiben wären.

Da ich mich den von Roozeboom angeführten Beweisgründen für letztere Ansicht nicht anschliessen kann, und sie teilweise als nicht entscheidend, teilweise als eher für meine Auffassung sprechend betrachte, erlaube ich mir, hier noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Ich will vorher noch einmal nachdrücklich die zwei Hauptgründe, weshalb ich die Annahme einer regulären Modifikation des Eisenchloridhydrats als unwahrscheinlich betrachte, hervorheben.

Wir wissen, dass der Salmiak sich nicht bloss mit Fe_2Cl_6, sondern auch mit Bichloriden wie $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ u. s. w. mischt unter ganz ähnlicher Bildung doppelbrechender Würfel. Die merkwürdige Fähigkeit der Aufnahme solcher chemisch durchaus unähnlichen Körper, wie Sesquichloride und Bichloride, welche der Salmiak glücklicherweise mit fast keinem anderen Körper teilt, zeigt schon direkt, dass wir es hier mit einer Abnormität zu thun haben. Der Schluss, dass, wenn der Salmiak solche nicht bloss von ihm selbst, sondern auch unter sich chemisch vollkommen abweichende Körper aufnehmen kann, man auch in krystallographischer Beziehung keine Übereinstimmung zu erwarten braucht, ist — wie mir es scheint — durchaus gerechtfertigt. Das Chlorammonium kann wahrscheinlich in allerlei Krystallsystemen auftretende Metallchloride resp. Metallchloridhydrate aufnehmen; ja, wie ich zeigte, hat es durchaus keine Vorliebe für reguläre Körper. Die Annahme, dass das Hydrat $Fe_2Cl_6 + 7Aq.$ als labile reguläre Modifikation aufgenommen wird, hat etwas sehr willkürliches, nicht bloss, weil eine derartige Modifikation dieses Körpers uns nicht bekannt ist, doch besonders deshalb, weil wir hierdurch auch zu der Annahme von regulären Modifikationen der wahrscheinlich sehr verschiedenen hydratierten Bichloride gezwungen werden, welche Modifikationen uns ebensowenig bekannt sind.

Den zweiten Hauptgrund erblicke ich in der ungemein grossen Stärke der Doppelbrechung und des Dichroïsmus der Eisensalmiakwürfel. Will man letztere betrachten wie Mischungen von regulärem Salmiak mit regulärem Eisenchloridhydrat, so muss man sie mit ähnlichen isomor-

phen Mischungen regulärer Körper vergleichen. Fast die stärksten Doppelbrechungserscheinungen sind in dieser Beziehung beobachtet bei isomorphen Mischkrystallen von Baryum- und Bleinitrat, welche z. B. die Doppelbrechung der Mischungen zweier Alaune weit übertreffen[1]). Lässt man eine gemischte Lösung ungefähr gleicher Teile beider Nitrate unter dem Mikroskop verdampfen, so erhält man bald die flachen Oktaëder, welche sehr schöne Sektoreneinteilung und polarisierende Felder aufweisen. Vergleicht man jedoch die Kryställchen mit solchen gleicher Grösse (z. B. von $^1/_4$ mm Durchmesser), welche aus der Salmiakeisenchloridlösung entstehen, so sieht man, dass erstere nur Weiss und Grau 1. Ordnung zeigen, während die gleich dicken gelben Würfel oft mit lebhaft roten und blauen Farben polarisieren, ja man muss die Nitratoktaëder zu ansehnlicher Grösse anwachsen lassen, ehe Farben erscheinen, während sehr kleine Krystalle des Eisensalmiaks (z. B. flache Würfel von weniger als $^1/_{10}$ mm) oft deutlich Farben zeigen. Es ist also wohl sicher, dass wir es hier mit einem ganz beträchtlichen Unterschiede in der Doppelbrechung zu thun haben, welcher Unterschied nach meiner Ansicht viel zu gross ist, um eine und dieselbe Ursache (innere Spannungen) vorauszusetzen, sondern welcher viel besser einem abweichenden Grunde, nämlich im letzteren Falle eingelagerten doppelbrechenden Teilchen, zuzuschreiben ist[2]).

Ich werde jetzt versuchen, einige angeführte Bemerkungen, welche für die Einlagerung isotroper Eisenchloridteilchen zu sprechen scheinen, zu widerlegen.

Die Beobachtung, dass die Mischkrystalle durch Erwärmung ihre Doppelbrechung einbüssen, ist, wie Roozeboom selbst angiebt, an-

[1]) Ich will bei dieser Gelegenheit betonen, dass meine frühere Behauptung (diese Ztschr. 9, 397. 1892) über die Schwäche der Polarisationsfarben isomorpher Mischungen natürlich nur gilt für mikroskopische Krystalle, damit sie mit den kleinen Eisensalmiakkryställchen vergleichbar sind. Wenn dicke Krystallplatten benutzt werden, können natürlich auch die schwach doppelbrechenden Krystalle lebhafte Polarisationsfarben zeigen.

[2]) Nicht bloss die Doppelbrechung, sondern auch der ganze starke Pleochroïsmus der Würfel würden bei Annahme nur regulärer Teilchen lediglich den inneren Spannungen zuzuschreiben sein, denn obgleich das Hydrat $Fe_2Cl_6 + 7$ Aq. in seiner stabilen doppelbrechenden Form stark dichroïtisch sein soll, so kann es natürlich diesen Dichroïsmus in seiner labilen regulären Modifikation nicht zeigen. — Ich glaube, dass jedoch auch hier der Pleochroïsmus der Eisensalmiakwürfel, ebenso wie die Doppelbrechung, viel zu stark ist, um als reines Spannungsphänomen gelten zu können. — Welche gewaltige innere Spannungen würde man in diesem Falle gezwungen sein anzunehmen, welche sich, ohne molekularen Zerfall des Krystallgebäudes zu verursachen, wohl kaum vorstellen lassen.

gesichts der leichten Schmelzbarkeit (32·5°) des Hydrats, nicht brauchbar zur Entscheidung.

Dagegen scheint die Beobachtung, dass die ursprünglichen doppelbrechenden Würfel bald bei gewöhnlicher Temperatur sowohl innerhalb als ausserhalb der Lösung fast völlig isotrop werden, welche Beobachtung ich vollkommen bestätigen kann[1]), nach Roozeboom dafür zu sprechen, dass die ursprünglich vorhandene Doppelbrechung „entweder durch innere Spannung zu erklären ist, oder durch die Annahme, dass zuerst die monokline Form des $Fe_2Cl_6 + 7Aq.$, nach einiger Zeit die reguläre Modifikation auftritt.“

Ich kann mich mit dieser alternativen Erklärung nicht gut vereinigen. Von der letzten Möglichkeit, dass in einer isomorphen Mischung zuerst die gewöhnliche stabile Modifikation aufgenommen wird, und dass diese unter gleichbleibenden Umständen innerhalb des Mischkrystalles nachher in die labile Modifikation übergeht, ist nicht nur kein Beispiel bekannt, sondern, wie ich glaube, ist dies auch theoretisch nicht wahrscheinlich, indem die Körper im Gegenteil bestrebt sind im Verlauf der Zeit aus der labilen zu der stabilen Modifikation zurückzukehren, wie die bekannten Beispiele des monoklinen Schwefels, des glasigen As_2O_3, des gelben HgJ_2 etc. lehren.

Was die andere Möglichkeit betrifft, dass die durch isomorphe Mischung regulärer Körper hervorgerufene Spannung und Doppelbrechung nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur verschwindet, so ist mir hiervon kein einziges Beispiel bekannt.[2]) Diese regulären Mischkrystalle, welche optische Anomalien zeigen, können im Gegenteil zu Dauerpräparaten verwendet werden, an welchen man in späteren Zeiten die Erscheinung immer wieder beobachten kann. Es ist auch eigentlich nicht recht einzusehen, weshalb hier die Spannung aufgehoben werden soll. In einem Gemisch zweier isomorpher regulärer Körper, wie z. B. zweier Alaune, ist die Spannung (und die Doppelbrechung) wahrscheinlich nur einer geringen Differenz im Volum der elementaren Teilchen beider Körper zuzuschreiben, und eine Ursache zur späteren Abnahme dieser Differenz ist nicht vorhanden.

Ich will hier versuchen die merkwürdige und bis jetzt unter den

[1]) Man kann die Beobachtung leicht machen, indem man einen möglichst lebhaft polarisierenden Würfel ins Gesichtsfeld des Mikroskops zwischen gekreuzten Nicols bringt und so einige Zeit ruhig stehen lässt. Schon nach einigen Stunden sind die Polarisationsfarben verblasst und nach einigen Tagen fast völlig jede Anisotropie verschwunden. Trübung, oft sehr starke, tritt hierbei immer auf.

[2]) Siehe den Nachtrag auf Seite 557.

innigen Gemischen zweier krystallinischer Körper wohl einzig dastehende rasche Abnahme der ursprünglich sehr starken Doppelbrechung der Eisensalmiakkrystalle, welche mit einer gewöhnlich sehr starken Trübung zusammengeht, wie folgt zu erklären.

Ich nehme auch jetzt eine unmittelbare Einlagerung des doppelbrechenden Eisenchloridhydrats in dem isotropen Salmiak an. Ein elementäres Kryställchen dieses Hydrats mit 7 *Aq.* wird umgeben von Salmiakteilchen, welche beide Körper also in unmittelbarer Berührung sind und deshalb eine Art labiles chemisches Gleichgewicht darstellen, indem sich leicht aus ihnen das Doppelsalz mit 2 *Aq.*, nebst 5 Molekülen freies Wasser bilden kann. Ist diese Umsetzung in einem Punkte angefangen, so verbreitet sie sich eben durch das frei werdende Wasser durch den ganzen Krystall[1]).

Diese chemische Umsetzung hat dadurch, dass die doppelbrechenden elementären Kryställchen des $Fe_2Cl_6 + 7Aq.$ zerstört werden und in unregelmässige Aggregate von Doppelsalzmolekülen (die eben durch ihre nicht gesetzmässige Lagerung ihre eigene Doppelbrechung nicht oder schwer zur Geltung bringen können) verändert werden, was zugleich neben dem Verlust der Doppelbrechung der Eisensalmiakwürfel auch die hierin auftretende Trübung erklärt[2]).

Nebenbei sei noch darauf hingewiesen, dass die Erscheinungen des Doppelbrechungsverlustes und der Trübung jetzt besser erklärt werden durch die Annahme der Einlagerung von Eisenchloridhydrat als durch die frühere von Doppelsalz; weil letzteres eine ziemlich stabile Verbindung ist und keine Ursache hat, sich, wenn es von Salmiak umgeben ist, zu zersetzen. In so weit ist der von Roozeboom geführte Nachweis des $Fe_2Cl_6 + 7Aq$ als der dem Salmiak beigemischte Körper ein wirklicher Fortschritt zu nennen.

Endlich führt Roozeboom noch einen Versuch an, welcher gegen die Annahme von doppelbrechenden Teilchen des Hydrats sprechen soll. Es soll dies die Existenz zentraler isotroper Würfelchen sein, welche

[1]) Der Einwurf, weshalb sich denn nicht ursprünglich aus der Lösung gleich das Doppelsalz bildet, ist natürlich leicht zu beseitigen, weil das Verhältnis von Wasser, Fe_2Cl_6 und NH_4Cl, damals ein ganz anderes war.

[2]) Die Trübung ist wirklich oft sehr stark; ja nach einem Tage zeigen die isotrop gewordenen Würfel gewöhnlich im centralen Teil ein körniges doppelbrechendes Aggregat, was ich — wie gesagt — für ein Aggregat von Doppelsalzkryställchen halte. Diese „Auskrystallisierung" von Doppelsalz in einer trockenen Krystallsubstanz braucht uns nicht zu wundern, weil die oben erwähnten bei der Umsetzung frei werdenden 5 Moleküle Wasser hier die Rolle eines die Krystallisation befördernden Agens spielen.

mit einem in Sektoren geteilten Rand umgeben sind, wobei natürlich die Sektoren nicht bis ins Zentrum des Krystalles, sondern nur bis in die Ecken des zentralen Würfels reichen. — Es ist mir nicht sehr deutlich, inwieweit diese Beobachtung entscheidend sein soll. Es ist die Erscheinung von mir auch bisweilen wahrgenommen[1]), jedoch habe ich immer zugleich beobachtet, dass der zentrale Würfel entweder farblos oder jedenfalls schwächer gelb gefärbt war als die umgebende Substanz. Der zentrale Würfel ist entweder isotrop oder zeigt nur sehr schwach die Sektoreneinteilung, welche erst mit Hilfe eines Gipsblättchens Rot 1. Ordnung besser hervortritt. In einem vom Zentrum bis zur Peripherie gleichmässig gelb oder braun gefärbten Krystall habe ich die Erscheinung des isotropen oder sehr schwach doppelbrechenden zentralen Würfels niemals beobachtet.

Dass die Doppelbrechung in dem Eisensalmiakwürfel erst bei einem bestimmten Gehalt an Eisenchlorid sichtbar werden kann, ist wohl selbstverständlich. Mir ist die Stärke der Doppelbrechung des Hydrats mit 7 *Aq.* nicht bekannt, aber jedenfalls muss der Gehalt dieses Körpers zu einer bestimmten Grösse anwachsen, ehe er in der isotropen Salmiaksubstanz Doppelbrechungserscheinungen hervorrufen kann, also ehe Aufhellung zwischen gekreuzten Nicols oder merkbarem Dichroïsmus auftritt[2]). Wird dieser schwach eisenhaltige Kern von einer stärker eisenhaltigen Rinde umgeben, so tritt natürlich nur Sektorenteilung in der letzten auf.

Alles zusammengenommen glaube ich, dass die Lehmann'sche Auffassung, dass in den Eisensalmiakwürfeln die Doppelbrechungs- und Dichroïsmuserscheinungen ihren Grund finden in eingelagerten Partien doppelbrechender Substanz[3]), eine in jeder Hinsicht weit ungezwungenere und natürlichere Erklärung des hierbei Beobachteten giebt als die Annahme der Einlagerung einer regulären Modifikation des Eisenchloridhydrats, welche, besonders wenn die Erklärung ausgedehnt wird auf die Mischkrystalle von Salmiak mit den Bichloriden, zu der grössten Willkür Veranlassung giebt.

[1]) Sie ist jedoch nur Ausnahme; Würfel mit bis ins Zentrum reichenden Sektoren kommen weit häufiger vor.

[2]) Dass die Mischkrystalle eher die gelbe Farbe zeigen, als die Doppelbrechung, hat angesichts der sehr stark färbenden Kraft des Eisenchlorids nichts befremdendes. Bei Mischungen des Salmiaks mit schwächer gefärbten Chloriden, z. B. Eisenchlorür oder Manganchlorür, tritt das umgekehrte auf; hier tritt die Doppelbrechung in dem Salmiakwürfel viel eher auf als die Farbe, so dass schon auf Grund der ersteren auf Mischung geschlossen werden darf.

[3]) Natürlich immer in Verbindung mit Spannungserscheinungen, welche in solchen Mischungen niemals fehlen werden.

Nach meiner Ansicht sind diese Mischungen in jeder Hinsicht Ausnahmen [1]) und müssen sie auch als solche aufgefasst und erklärt werden. Jede Zurückbringung dieser fremdartigen Erscheinungen auf bereits bekannte Mischungserscheinungen ist, ebenso wie jede Generalisation der bei ersteren gewonnenen Resultate auf andere Mischungen, nach meiner Meinung, wenigstens vorläufig, nicht erlaubt.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass auch die Mischkrystalle des Salmiaks mit den anderen von Lehmann angeführten Chloriden $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ etc. die Erscheinung des raschen Verlustes der Doppelbrechung und die hierbei immer auftretende starke Trübung zeigen [2]).

Auch hier glaube ich, dass man dieselbe Erklärung des Phänomens geben muss: direkte Aufnahme eines doppelbrechenden Hydrats der betreffenden Metallchloride [3]) und Zersetzung derselben innerhalb des Krystalls unter Doppelsalzbildung.

Bei den von Lehmann angegebenen [4]) „explosiven“ Salmiakkrystallen, welche durch eine verhältnismässig geringe Beimischung von Kadmiumchlorid nach einiger Zeit plötzlich ein heftiges Zucken, oft ein Zerspringen in Stücken und zugleich eine Trübung zeigen, bekommt man auch wiederum eine befriedigendere Erklärung dieses merkwürdigen Phänomens durch Annahme der Aufnahme eines Kadmiumchloridhydrats und nachheriges Auskrystallisieren des Doppelsalzes in den Würfeln selbst,

[1]) Für diese Auffassung als Ausnahme oder lieber als Glied einer Klasse vollkommen abweichender Mischungserscheinungen sprechen wahrscheinlich auch die merkwürdigen Unregelmässigkeiten bei der Abscheidung der Mischwürfel aus der Lösung, auf welche Roozeboom (l. c. S. 153) aufmerksam macht, und welche bei echt isomorphen Mischungen nicht bekannt sind. Besonders auffallend ist die Erscheinung, dass um den trüben und punktiert gewordenen Würfel sich nur farblose und isotrope Salmiaksubstanz absetzt, obwohl die Lösung nahezu denselben Eisengehalt behalten hat. Auch Roozeboom macht auf den auffallenden Eisenreichtum der anfangenden Krystallisation aufmerksam. Auch dies sonderbare Verhalten ist von mir bei keiner echt isomorphen Mischung farbiger und farbloser Substanz beobachtet worden.

[2]) Auch zeigt sich bei allen wiederum die auch bei dem Eisensalmiak auftretende merkwürdige Erscheinung, dass der Salmiak später um den früher stark doppelbrechenden und nach einigen Tagen schon trübe gewordenen Kern farblos und isotrop weiter wächst. Die grossen Würfel enthalten mithin immer durchschnittlich bedeutend weniger Metallchlorid als der Kern.

[3]) Es können die aufgenommenen Hydrate nach meiner Ansicht sehr gut abweichend sein in dem Wassergehalte. Schon die unter gewöhnlichen Umständen stabilen Hydrate sind, wie ich früher angab (diese Ztschr. **9**, 396), sehr abweichend.

[4]) Molekularphysik **1**, 455. 1888.

was natürlich von kräftigen intramolekularen Bewegungen und zugleich Trübung der Krystalle begleitet sein muss, als durch die ursprüngliche Annahme der direkten Einlagerung von Doppelsalzteilchen.

Nachtrag während des Druckes. Herr Dr. R. Brauns, die bekannte Autorität in optischen Anomalien, hatte die Güte, mir zu schreiben, dass mit Ausnahme eines einzigen noch nicht gut untersuchten Falles ($NaClO_3$, $NaBrO_3$) alle die von ihm beschriebenen durch isomorphe Mischung optisch anomalen Krystalle auch nach jahrelangem Liegen ihre Doppelbrechung deutlich unverändert beibehalten hatten. — — Auch teilte Herr Brauns mir mit, dass er vollständig meine Auffassung der Doppelbrechung der Eisensalmiakwürfel teilte und diese ebenfalls nicht als ausschliesslich durch Spannungen, sondern als hauptsächlich durch Einlagerung anisotroper Teilchen hervorgerufen erklärte.

Über eine Eigenschaft der Verdampfungswärme.

Von

G. Bakker, Schiedam.

In seiner wertvollen Arbeit über die Verdampfungswärme verflüssigter Gase, „sur la chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés“, gelangt Mathias bei der Untersuchung von Kohlendioxyd und Stickoxydul zum folgenden Resultat:

Unabhängig von jeder empirischen Formel ist die Tangente an der Kurve, welche die Verdampfungswärme von CO_2 und N_2O als Funktion der Temperatur darstellt, bei der kritischen Temperatur senkrecht zur Temperaturaxe. Die Verdampfungswärmen sind hier nicht unmittelbar durch Experiment gefunden, aber berechnet mit Hilfe der Carnot-Clapeyronschen Formel. Deshalb sind sorgfältig die Dichten der Flüssigkeiten und der gesättigten Dämpfe untersucht worden.

Auf folgende Weise glaube ich nun behaupten zu können, dass die von Mathias gefundene Eigenschaft der Verdampfungswärme von CO_2 und N_2O eine allgemeine Eigenschaft der Verdampfungswärme verflüssigter Gase ist.

Bei der kritischen Temperatur ist bekanntlich die Verdampfungswärme null, und die spezifischen Volumen der Flüssigkeit und des Dampfes sind gleich. Nennen wir die Verdampfungswärme r und die spezifischen Volumen der Flüssigkeit und des Dampfes σ und s [1]), dann haben wir

$$AT\frac{dp}{dT} = \frac{r}{s-\sigma} \qquad A = \frac{1}{424{\cdot}2}$$

Bei der kritischen Temperatur wird die rechte Seite ein Bruch, wovon Zähler und Nenner null sind. Den Ausdruck $AT\frac{dp}{dT}$ kann man deshalb bei der kritischen Temperatur betrachten als die Grenze, welcher sich der Bruch $\frac{r}{s-\sigma}$ nähert für $r=0$ und $s-\sigma=0$.

---

[1]) Volumen von 1 kg in M^3 ausgedrückt.

Nach einer Eigenschaft der Formel $\frac{0}{0}$ hat man darum bei der kritischen Temperatur

$$A T \frac{d p}{d T} = \frac{\frac{d r}{d T}}{\frac{d s}{d T} - \frac{d \sigma}{d T}}.$$

Die Grenzkurve im Diagramm der Isothermen verläuft im kritischen Punkt parallel der Volumaxe, und man hat $\frac{d p}{d s} = 0$ und $\frac{d p}{d \sigma} = 0$. Mit zunehmenden Werten für σ nimmt p zu, deshalb ist $\frac{d p}{d \sigma}$, mindestens in der Nähe des kritischen Punktes, positiv. Mit zunehmenden Werten für s nimmt p ab, und somit ist $\frac{d p}{d s}$ negativ. Weiter ist $\frac{d p}{d T}$ endlich, und wir haben bei dem kritischen Punkt

$$\frac{d T}{d \sigma} = \frac{d T}{d p} \cdot \frac{d p}{d \sigma} = 0,$$

$\frac{d T}{d \sigma}$ nähert sich deshalb beim kritischen Punkt von der positiven Seite der Null. Man schreibt symbolisch

$$\frac{d \sigma}{d T} = + \infty.$$

Ebenso ist

$$\frac{d T}{d s} = \frac{d T}{d p} \cdot \frac{d p}{d s} = 0,$$

aber $\frac{d p}{d s}$ nähert sich von der negativen Seite der Null oder symbolisch:

$$\frac{d s}{d T} = - \infty$$

und gewiss auch

$$\frac{d s}{d T} - \frac{d \sigma}{d T} = - \infty.$$

Wir hatten

$$A T \frac{d p}{d T} = \frac{\frac{d r}{d T}}{\frac{d s}{d T} - \frac{d \sigma}{d T}}.$$

Nun ist $A T \frac{d p}{d T}$ endlich, deshalb auch $\frac{d r}{d T} = - \infty$, und diese Bemerkung ist der mathematische Ausdruck eines der Resultate der

Untersuchungen von **Mathias** über die Verdampfungswärmen von Stickoxyd und Kohlendioxyd. Er sagt: „Indépendamment de toute formule empirique la tangente à la courbe au point critique est perpendiculaire à l'axe des abscisses“.

Die weiteren Folgerungen, welche **Mathias** nun mit Hilfe der Formel von **Clausius** $h - c = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$ zieht, sind nun auch allgemeine Eigenschaften der Dämpfe und Flüssigkeiten.

Bei seinen Untersuchungen über die Kapillarität fand **Gauss** für die potentielle Energie einer Flüssigkeit, die von der Wirkung der Schwerkraft auf ihre einzelnen Teile, der Attraktion ihrer einzelnen Teilchen aufeinander, der Attraktion der Teilchen eines festen Körpers auf ihre Teilchen herrührt, die fundamentale Formel

$$g\int z\,d\tau + \frac{1}{2}\int \varrho\,d\tau \int \varrho'\,d\tau'\,\varphi(d\tau, d\tau') + \int \varrho\,d\tau \int P\,dT\,\Phi(d\tau\,dT).$$

Hierin ist $d\tau$ oder $d\tau'$ ein Element der Flüssigkeit, dT ein solches des festen Körpers, z bedeutet die Höhe des Elementes $d\tau$ über einer festen Horizontalebene, ϱ die Dichte der Flüssigkeit in dem Element $d\tau$, ϱ' die in dem Element $d\tau'$, P die Dichte des festen Körpers in dem Element dT. Setzt man noch die Entfernungen $d\tau$, $d\tau'$ und $d\tau$, dT bezüglich gleich r und R, so sind

$$\varphi(d\tau, d\tau') = \int_r^{\delta_1} f(r)\,dr \qquad \Phi(d\tau\,dT) = \int_R^{\Delta_1} F(r)\,dr$$

die Potentialfunktionen der Kraftwirkungen zweier Flüssigkeitselemente aufeinander, bezüglich die der eines Elementes des festen Körpers auf ein solches der Flüssigkeit. Die Grenzen δ_1 und Δ_1 sind so gewählt, dass für sie die Potentiale verschwinden.

Das zweite Glied ist die potentielle Energie der Flüssigkeit auf sich selbst.

Gauss transformiert nun den Ausdruck des Selbstpotentials der Flüssigkeit in die Summe dreier Glieder. Durch eine strenge Analyse beweist nun **Gauss**, dass eines der drei Glieder (ein Flächenintegral), wenn die potentielle Energie durch Molekularkräfte verursacht wird, gegen die anderen Grössen ganz verschwindender Bedeutung ist. Die zwei übrigen Glieder sind resp. von der Form $-a\varrho^2\tau$ und $b\varrho^2 s$, wobei a und b nur abhängen von den Kraftwirkungen zweier Flüssigkeitselemente aufeinander. Hierbei bedeutet τ das Volum und s die Oberfläche.

In meiner Arbeit über die Theorie der Flüssigkeiten und Dämpfe[1]) habe ich die Grundgleichungen der Hydrodynamik und die Formeln der potentiellen Energie einer Flüssigkeit ausgedehnt auf sich bewegende und räumlich ausgedehnte kugelförmige Moleküle und gefunden, dass der Ausdruck von Gauss in diesem Falle seine Gültigkeit behält. Nur ändert sich die Bedeutung der Koëffizienten. Nimmt man an, dass das Molekül ihre Grösse nicht ändert, so sind wiederum a und b konstant.

Nennen wir nun v das Volumen der Flüssigkeit und S ihre Oberfläche, so hat man deshalb für die potentielle Energie

$$W = -a\varrho^2 v + b\varrho^2 S.$$

Der Koëffizient $b\varrho^2$ von S ist die Grösse H aus der Theorie der Kapillarität. Der Ausdruck wird deshalb $-a\varrho^2 v + HS$.

Für das Wasser ist die Arbeit benötigt, um die freie Oberfläche mit 1 m M^2 zu vergrössern, 7·23 Milligramm-Millimeter zufolge Quincke. Um daher die Oberfläche um 1 M^2 zu vergrössern, bedarf man einer Arbeit von 0·0273 kg M. Weiter wird der ganze Ausdruck für W die absolute Verdampfungswärme vorstellen, wenn v dem Volumen von 1 kg gleichgesetzt wird.

Diese Grösse ist mehr als die gewöhnlich berechnete innere latente Verdampfungswärme, welche bei 0° für Wasser 575·5 Kalorien beträgt und daher mehr als eine Arbeit von $424 \times 575{\cdot}5$ kg M repräsentiert. Sicher darf man deshalb die Grösse HS vernachlässigen gegenüber der Grösse $-a\varrho^2 v$.

Man kann deshalb setzen $W = -a\varrho^2 v$ oder, weil man hat

$$\varrho = \frac{1}{v} \qquad W = -\frac{a}{v}.$$

Setzt man voraus, dass die kinetische Energie einer Flüssigkeit oder eines Dampfes eine blosse Temperaturfunktion ist, so ist die innere Verdampfungswärme die Differenz der potentiellen Energie für den Dampf und die Flüssigkeit. Nennt man s das spezifische Volumen des Dampfes, σ das spezifische Volumen der Flüssigkeit und ϱ die innere Verdampfungswärme, so hat man deshalb $\varrho = a\left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}\right)$, falls die Konstitution der Molekülen sich nicht ändert. Ich fand z. B. für Stickstoffoxydul, wenn δ_1 und δ_2 bezw. die spezifischen Gewichte der Flüssigkeit und des Dampfes sind:

[1]) Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie **13**, 371.

t	-20^0	-15^0	-10^0	-5^0
$\delta_1 = \frac{1}{\sigma}$	987	968	950	927
$\delta_2 = \frac{1}{s}$	46	53	60	69
ϱ	55·22	53·8	53·24	51·63
$\frac{\varrho}{\delta_1 - \delta_2}$	0·059	0·059	0·060	0·060

t	0^0	5^0	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0	35^0
$\delta_1 = \frac{1}{\sigma}$	903	869	834	795	747	689	610	480
$\delta_2 = \frac{1}{s}$	80	93·5	108	127	152	182	228	340
ϱ	49·49	47·28	44·24	40·78	36·19	31·24	23·26	8·3
$\frac{\varrho}{\delta_1 - \delta_2}$	0·060	0·060	0·060	0·061	0·060	0·061	0·060	0·059

(kritische Temperatur 36·4°.)

Für Stickstoffoxydul hat man somit für die innere Verdampfungswärme $\varrho = 0{\cdot}06\,(\delta_1 - \delta_2)$, wenn δ_1 und δ_2 die Gewichte von 1 M^3 der Flüssigkeit und des Dampfes sind.

Die Gleichung $\varrho = a\left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}\right)$ giebt nun, weil a eine Konstante ist:

$$\frac{d\varrho}{dT} = a\left(\frac{1}{s^2}\frac{ds}{dT} - \frac{1}{\sigma^2}\frac{d\sigma}{dT}\right).$$

Bei der kritischen Temperatur sind s und σ endlich, $\frac{ds}{dT} = -\infty$ und $\frac{d\sigma}{dT} = +\infty$, deshalb hat man $\frac{d\varrho}{dT} = -\infty$.

Kraft der Beziehung $r = \varrho + Ap(s - \sigma)$ hat man weiter

$$\frac{dr}{dT} = \frac{d\varrho}{dT} + Ap\frac{ds}{dT} - Ap\frac{d\sigma}{dT} + A\frac{dp}{dT}(s - \sigma).$$

Bei der kritischen Temperatur ist $s = \sigma$, $\frac{ds}{dT} = -\infty$ und $\frac{d\sigma}{dT} = +\infty$, man hat deshalb

$$\frac{dr}{dT} = -\infty - \infty - \infty + 0 = -\infty$$

wie oben.

Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Konstitution derselben.

Von

Paul Walden.

II. Teil[1]: Trikarbonsäuren.

Die Zahl der bisher auf ihre Affinitätsgrössen untersuchten organischen Trikarbonsäuren ist recht gering, — es hat Ostwald drei Pyridin- und zwei Methylpyridintrikarbonsäuren, und nach ihm noch Bethmann die Trimesinsäure gemessen. Sämtliche fünf Pyridintrikarbonsäuren sind jedoch in den der Messung zugänglichen Konzentrationen schon weit über die Hälfte dissociiert und entziehen sich daher der Ermittelung der Konstanten, während bei der Trimesinsäure schon von Anfang an eine Beteiligung des zweiten Wasserstoffatoms wahrnehmbar ist. Durch ihre Einförmigkeit gestattet die kleine Säureschar nicht, zu entscheiden, ob und wie die verschiedenen Substituenten und von verschiedenen Orten aus die Konstanten beeinflussen, noch die Frage zu lösen, ob die Trikarbonsäuren überhaupt dem bei der Dissociation der einbasischen und der meisten (schwachen) zweibasischen Säuren beobachteten Schema $A'''H_3 = A'''H_2 + H$ folgen, oder ob sie schon zu Beginn der Versuchskonzentrationen nach dem Schema $A'''H_3 = A'''H + H + H$ und $A'''H_3 = A'' + H + H + H$ zerfallen sind.

Die nachfolgenden Säureindividuen entstammen alle der Fettreihe und weisen eine recht grosse Mannigfaltigkeit in der Gruppierung der Komponenten auf; die Messungen thun dar, dass bei der Meistzahl der Objekte der Dissociationsverlauf in den niedrigeren Phasen sich noch sehr wohl dem einfachsten Schema $A'''H_3 = A'''H_2 + H$ anpasst.

Tab. 1. Trikarballylsäure, CH_2-COOH / $CH-COOH$ / CH_2-COOH, M = 176. Fp. 158°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	28·33	8·03	0·0219
64	39·70	11·25	0·0223

[1] Vgl. diese Zeitschr. 8, 448.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	54·80	15·53	0·0223
256	75·33	21·34	0·0226
512	102·7	29·09	0·0233
1024	139	39·38	0·0250

$\mu_\infty = 353$
$K = 0{\cdot}022.$

Die Säure war aus Aceton-Chloroform umkrystallisiert worden und zeigte den glatten Schmelzpunkt 158°.

Im Vergleich mit der Bernsteinsäure, aus welcher die Trikarballylsäure durch Substitution eines Wasserstoffs gegen $-CH_2-COOH$ als entstanden gedacht werden kann, ist die letztere Säure 3·2 mal stärker geworden; die Entfernung der Karboxylgruppen ist jedoch so gross, dass die Wirkung des dritten Karboxyles schon übertroffen wird durch die Einführung von zwei Äthylradikalen an symmetrischer Stelle, indem die Paradiäthylbernsteinsäure mit $K = 0{\cdot}0245$ und die Antidiällylsäure mit $K = 0{\cdot}0345$ weit stärker sind, als die um ein Karboxyl reichere Trikarballylsäure.

Tab. 2.

Methyltrikarballylsäure, $CH_3-CH(COOH)-CH(COOH)-CH_2(COOH)$, M = 190. Fp. 180° (Auwers).

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	33·38	9·48	0·0311
64	46·56	13·23	0·0315
128	64·13	18·22	0·0317
256	87·63	24·90	0·0322
512	116·7	33·15	0·0321
1024	153·3	43·55	0·0328

$\mu_\infty = 352$
$K = 0{\cdot}032.$

Durch den Eintritt eines Methyls statt Wasserstoff ist die Trikarballylsäure stärker geworden, und zwar etwa um das 1·5 fache — eine Erscheinung, welcher wir schon bei der Bernstein-, sowie der Glutarsäure begegnet sind; indessen beträgt die analoge Änderung des K-wertes bei der ersten Säure nur das 1·3 fache.

Tab. 3. Äthyltrikarballylsäure, $C_2H_5-CH(COOH)-CH(COOH)-CH_2(COOH)$.

M = 204. Fp. 147—48° (Auwers).

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	33·64	9·58	0·0318
64	46·83	13·34	0·0321
128	64·34	18·33	0·0321

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
256	86·04	24·51	0·0311
512	116	33·05	0·0319
1024	151	43·02	0·0317

$$\mu_\infty = 351$$
$$K = 0{\cdot}032.$$

Tab. 4. Propyltrikarballylsäure, $C_3H_7 - \underset{COOH}{CH} - \underset{COOH}{CH} - \underset{COOH}{CH_2}$,

M = 218, Fp. 136° (Auwers).

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	33·32	9·52	0·0313
64	46·06	13·16	0·0312
128	63·96	18·27	0·0319
256	87·07	24·88	0·0322
512	116·5	33·29	0·0324
1024	153·2	43·77	0·0333

$$\mu_\infty = 350$$
$$K = 0{\cdot}031.$$

Tab. 5. Isopropyltrikarballylsäure, Fp. 161° (Auwers).

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	38·90	11·11	0·0434
64	53·70	15·34	0·0435
128	73·47	20·99	0·0436
256	98·15	28·04	0·0427
512	130·7	37·34	0·0435
1024	169	48·29	0·0440

$$\mu_\infty = 350$$
$$K = 0{\cdot}043.$$

Sämtliche vier alkylsubstituierten Trikarballylsäuren sind stärker als die Muttersubstanz, ebenso wie sämtliche monoalkylierten Bernsteinsäuren höhere Konstanten besitzen als die Bernsteinsäure selbst; während aber die normal gebauten Alkylradikale fast die gleiche Verstärkung hervorrufen, ist der Einfluss der verzweigten Isopropylgruppe stets ein anderer.

Wie aus den Formeln zu ersehen ist, enthalten alle vier Säuren zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, müssen daher in zwei geometrisch-isomeren, optisch-inaktiven Formen auftreten, von denen die eine mit einem höhern Schmelzpunkt begabt sein muss. Die untersuchten Objekte repräsentieren die höher schmelzenden Modifikationen [1]).

Leider war es mir nicht möglich, auch einige Repräsentanten der zweiten Modifikation zu untersuchen, und ebenso vermag ich keinerlei

[1]) Vergl. Berl. Berichte **24,** 287 ff. — Ich verdanke diese Säuren Herrn Dr. Auwers-Heidelberg.

Daten zu liefern über die Wirkung der obigen Alkylreste, statt — wie oben — von der α-, von der β-Stellung aus. Es bleibt daher in Bezug auf diese Punkte offen, ob für diese Körper die Regelmässigkeiten der Bernstein- oder der Glutarsäuregruppen Anwendung finden.

Tab. 6. *p*-Tetramethyltrikarballylsäure, M = 232, Fp. 156°.

v	μ	100 m	100 k	Natronsalz
32	19·09	5·45	0·0098	78·30
64	26·78	7·65	0·0099	84·43
128	37·63	10·75	0·0101	89·81
256	51·86	14·82	0·0101	93·98
512	71·46	20·42	0·0102	97·60
1024	97·64	27·90	0·0105	101·30

$\mu_\infty = 350$ $\Delta = 23·00$

$K = 0·0098$.

Tab. 7. α-Tetramethyltrikarballylsäure, Fp. 133°.

v	μ	100 m	100 k
64	28·23	8·07	0·0111
128	39·47	11·28	0·0112
256	54·67	15·02	0·0113
512	74·65	21·33	0·0113
1024	101·4	28·97	0·0115

$\mu_\infty = 350$

$K = 0·0111$.

Vorstehende Säuren entstammen Hrn. Prof. Bischoff; über ihre Herstellung und sonstigen Eigenschaften finden sich die näheren Details in seiner mit A. v. Kuhlberg veröffentlichten Untersuchung[1]).

Daselbst ist für diese Körper eine symmetrische Struktur angenommen und die folgende Formel aufgestellt worden:

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
CH_3 - C - COOH \\
| \\
HC - COOH \\
| \\
CH_3 - C - COOH \\
| \\
CH_3,
\end{array}
$$

also α-α-Tetramethyltrikarballylsäure.

Obzwar in der Verbindung kein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorkommt, so sind doch bei der Reaktion zwei isomere Körper fassbar

[1]) Berl. Ber. **23**, 664.

gewesen, denen schwerlich schon aus diesem Grunde die obige, gleiche Konstitution zuzuschreiben sein dürfte. Wenn wir nun die Analogie der monoalkylierten Trikarballylsäuren mit den gleichsubstituierten Bernsteinsäuren auch auf die höher alkylierten Derivate beider Reihen ausdehnen, so stand zu erwarten, dass — entsprechend dem stark angewachsenen K-wert der Tetramethylbernsteinsäure ($K = 0{\cdot}0314$) — auch die symmetrisch tetramethylierte Trikarballylsäure nicht allein stärker als die Muttersubstanz, sondern auch stärker als die oben abgehandelten monosubstituierten Trikarballylsäuren sein würde: die Messungen stehen in striktem Widerspruch hierzu, vielmehr deuten die Zahlen auf eine sehr entfernte Stellung der drei Karboxylgruppen hin. Wenn man nun sich erinnert, dass die Säuren dargestellt wurden durch Vereinigung von Isobutenyltrikarbonsäureester mit α-Bromisobuttersäureester, letzterer aber nach den bei der Darstellung der substituierten Bernsteinsäuren gewonnenen Erfahrungen auch nach ganz anderer Richtung hin reagieren kann, so erscheint die angeführte Struktur für die obigen zwei Säuren nicht ganz wahrscheinlich.

In Anbetracht all dieser Verhältnisse nimmt nun gegenwärtig Herr Prof. Bischoff — nach mündlicher Mitteilung — für jene Verbindungen die folgende Struktur an:

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
H-{}_{\varepsilon}C-COOH \\
| \\
{}_{\delta}CH_2 \\
| \\
H-{}_{\gamma}C-COOH \\
| \\
{}_{\beta}CH_2 \\
| \\
H-C_{\alpha}-COOH \\
| \\
CH_3,
\end{array}
$$

wonach diese Körper Heptan-α-γ-ε-Trikarbonsäuren wären; das Vorhandensein von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen (α—ε) würde nunmehr auch das Auftreten zweier Isomeren, sowie die räumlich weit auseinander liegenden $COOH$-gruppen den geringen Wert für die Konstanten erklärlich erscheinen lassen. In Bezug auf die Konstanten sei noch hervorgehoben, dass dieselben für die beiden Säuren nur wenig voneinander abweichen, — was wir schon für die verschiedenen Stereoisomeren in der Glutarsäurereihe zu konstatieren Gelegenheit hatten,

bei welchen ja ebenfalls die einzelnen Isomerenpaare wohl durch ihre Löslichkeit und Schmelzpunkte, nicht aber durch ihre Leitfähigkeit als ganz verschieden erkannt werden konnten. Es sei noch bemerkt, dass das Natronsalz wohl die Zunahme $\Delta_{32-1024}$ der zweibasischen Säuren überschreitet, jedoch wegen der schwachen Natur und der grossen Atomzahl der Säuremolekel nicht die für dreibasische Säuren gültige Differenz aufweist.

Des weiteren lasse ich die Messungen an einer Oxytrikarballylsäure — der Citronensäure — folgen.

Tab. 8. Citronensäure, CH_2-COOH | $COH-COOH$ | CH_2-COOH, M = 192, Fp. 152—54°.

v	μ	100 m	100 k
64	71·86	20·41	0·082
128	97·02	27·56	0·082
256	129	36·65	0·083
512	167	47·4	0·084
1024	212	60·2	0·089
	$\mu_\infty = 352$	$K = 0{\cdot}082$.	

Die Citronensäure war als wasserfreie Säure vom Fp. 152—154° in Lösung gebracht worden. — Die Ersetzung eines Wasserstoffatoms am β-Karboxyl durch Hydroxyl hat eine Steigerung der Konstanten von 0·022 auf 0·082, also um das 3·7 fache, zur Folge, während der gleiche Vorgang beim Übergang der Bernstein- in die Äpfelsäure eine Steigerung um das 5·9 fache, und der Essigsäure in Glykolsäure um das 8·4 fache hervorbringt. Im übrigen ist die Citronensäure schwächer als die Weinsäure.

Ich führe noch die Resultate der Untersuchungen verschiedener Gemische von Citronen- mit Borsäure an. Bekanntlich hat Scheible[1]) eine Borcitronensäure erhalten, welche auf 2 Molekeln Citronensäure 1 Molekel Borsäure enthält. Es wurde sowohl diese Kombination als auch noch zwei andere untersucht.

Tab. 9. Citronensäure + Borsäure.

	1 Mol. Citronens. + 1 Mol. Borsäure	2 Mol. Citronens. + 1 Mol. Bors.	1 Mol. Citronens. + 4 Mol. Bors.
64	78·1	76·1	107
128	102	99·2	122
256	130	129	143
512	167	167	170
1024	—	—	212

[1]) Jahresber. 1879, 664.

Mit zunehmendem Gehalt an Borsäure nimmt die Leitfähigkeit in den niedrigeren Konzentrationsgraden stark zu, um bei weitergehender Verdünnung schnell zu fallen; die Scheiblesche Säure ist schon bei $v = 256$ ganz gespalten und zeigt die Leitfähigkeit der Citronensäure; die in der letzten Rubrik stehende Kombination ist erst bei $v = 1024$ auf den für die Citronensäure ermittelten Wert $\mu = 212$ gesunken. Man kann daher weder die Scheiblesche isolierte Säure als ein besonderes Individuum ansehen, noch existiert allein diese Kombination.

Als eine γ-Methyl-γ-Oxytrikarballylsäure lässt sich die von Rach[1]) aus dem Cyanhydrin des Acetbernsteinsäureäthers dargestellte Verbindung betrachten:

$$\begin{array}{lll} CH_3 & & \\ | & & \\ {}_{\gamma}C(OH) - & \overset{\beta}{C}H - & \overset{\alpha}{C}H_2 \\ | & | & | \\ COOH & COOH & COOH, \end{array}$$

die jedoch wegen der γ-Stellung von einem Hydroxyl zu einem Karboxyl nur als Lakton existiert. Durch Hrn. Prof. Dr. Bischoff ging mir eine kleine Probe dieses β-γ-Dikarboxy-γ-Valerolakton genannten Körpers zu.

Tab. 10. β-γ-Dikarboxy-γ-Valerolakton, $\begin{array}{l} \overline{\quad\quad\quad O \quad\quad\quad} \\ CH_3C - CH - CH_2 - CO. \\ \quad\; | \quad\quad\; | \\ \; COOH \; COOH \end{array}$

M = 188, Fp. 168° (Zersetz.)

v	μ	100 m	100 k
32	129	36·65	0·66
64	164	46·59	0·64
128	201	57·10	0·59
256	236	67·05	0·53
512	273	77·56	—
1024	308	87·50	—

$\mu_\infty = 352$
$K = 0·66.$

Mit verdünntem Barytwasser und Phenolphtaleïn als Indikator lässt sich die Verbindung scharf titrieren, wobei sie das Verhalten einer zweibasischen Säure zeigt. Wegen ihrer nahen Beziehung zu Citronensäure liess sich von vorneherein erwarten, dass diese Säure einen ziemlich hohen Wert für die Konstanten besitzen wird, dass derselbe jedoch so gross — und noch grösser als der für Akonitsäure ermittelte — sein würde, konnte nicht vorausgesehen werden. Als zweibasische Säure

[1]) Ann. der Chemie **234**, 37 ff.

betrachtet, übertrifft sie an Stärke die Weinsäure um das 6 fache; durch die Schliessung des Laktonringes muss demnach eine sehr grosse Annäherung der beiden Karboxylgruppen eingetreten sein. Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass dieser Körper zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, demnach in zwei stereoisomeren, ineinander überführbaren Formen — wie bei den bialkylsubstituierten Bernsteinsäuren — auftreten muss; eine isomere Säure hat indessen Rach weder vermutet und gesucht, noch auch gefunden, jedoch muss nach den bei den Bernsteinsäuren gemachten Erfahrungen das gleichzeitige Auftreten beider Modifikationen erwartet werden: Rach giebt von seiner Säure denn auch an, dass die Krystalle „einen eigentlichen Schmelzpunkt nicht zeigen", was auch nicht sein konnte, wenn dieser Forscher ein Gemisch beider Isomeren unter den Händen hatte, dafür spricht auch die sonst unerklärliche rapide Abnahme der Konstanten. Ausserdem würde die eine dieser Säuren vermutlich sich leichter in optisch aktive Isomere spalten lassen, als die bisubstituierten Bernsteinsäuren.

Durch Entziehung von zwei Wasserstoffatomen entsteht aus der Trikarballylsäure die Akonitsäure.

Tab. 11. Akonitsäure, $CH = C - CH_2$, M = 174, Fp. 180—83°.
$COOH$ $COOH$ $COOH$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	66·4	18·80	0·136
64	89·5	25·36	0·135
128	120	34·0	0·137
256	156	44·2	0·137
512	201	56·9	0·146
1024	251	71·1	0·171

$\mu_\infty = 353$
$K = 0{\cdot}136.$

Beim Übergang von einfacher zur Doppelbindung ist eine Steigerung der Konstanten von 0·022 auf 0·136, also um das 6·2 fache, eingetreten; das Verhältnis zwischen Bernsteinsäure und Fumarsäure beträgt 1 : 14, also ist auch für diesen Vorgang — ähnlich wie für die Hydroxylierung — die Rückwirkung auf die Konstanten nur halb so gross, wie in der Bernsteinsäurereihe.

Auf Grund unserer heutigen stereochemischen Vorstellungen lassen sich für die Akonitsäure zwei Konfigurationen konstruieren, d. h. es müssen zwei geometrisch isomere Akonitsäuren existieren, die im selben Verhältnis zu einander stehen, wie die Fumarsäure und Maleïnsäure. Räumlich veranschaulicht, würden sich folgende Schemata ergeben:

```
      COOH                    COOH
       |                       |
     H—C—H                   H—CH
       |                       |
       C—COOH       und        C—COOH
       ||                      ||
 COOH—C                        C—COOH
       H                       H
fumaroïde Akonitsäure    malenoïde Akonitsäure.
```

Da die Trikarballylsäure stärker als Bernsteinsäure, die Konstante der Fumarsäure $K = 0{\cdot}093$, der Maleïnsäure aber $K = 1{\cdot}17$ ist, so lässt sich wegen des kleinen K-wertes der Akonitsäure ($K = 0{\cdot}136$) vermuten, dass dieselbe die fumaroïde Modifikation repräsentiert; für die unbekannte (niedriger zu schmelzende) malenoïde Form wäre eine Konstante von $K =$ ca. $1{\cdot}5$ zu erwarten. Für die fumaroïde Konfiguration der gewöhnlichen Akonitsäure spricht auch noch der Umstand, dass sie in sauren Medien ihre Entstehung nimmt; ausserdem haben noch spezielle Versuche ergeben, dass sie nicht durch Behandlung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure u. a. umgewandelt wird, was doch so leicht bei der Maleïnsäure eintritt. Indessen sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen, ihr weiterer Verlauf soll zeigen, ob überhaupt eine Umwandlung möglich, sowie ob und in welcher Beziehung die von Schacherl[1]) dargestellte „Pseudoakonitsäure“, die ihrer Entstehung gemäss die Konstitution der Akonitsäure haben müsste, zu der letzteren steht.

Einer andern Reihe gehören die folgenden Trikarbonsäuren an.

```
                                  CH2 — COOH
                                  |
Tab. 12. Äthenyltrikarbonsäure,  HC—COOH,  M = 162,  Fp. 150°.
                                  |
                                  COOH
```

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	96·5	27·3	0·32
64	127·6	36·1	0·32
128	162	45·8	0·30
256	203	57·4	0·30
512	246	69·5	0·31
1024	290	81·9	0·36

$$\mu_\infty = 354$$
$$K = 0{\cdot}32.$$

[1]) Ann. d. Chemie **229**, 95 ff.

Tab. 13. Propenyltrikarbonsäure,

CH_3
|
$H - {}_{\alpha}C - COOH$
|
$H - {}_{\beta}C - COOH$
|
$COOH$

, M = 176, Fp. 146°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	94·7	26·8	0·307
64	124·9	35·4	0·303
128	161	45·7	0·300
256	201	57·0	0·295
512	244	69·1	0·302
1024	290	81·9	0·362

$\mu_{\infty} = 353$
$K = 3{\cdot}305.$

Tab. 14. Butenyltrikarbonsäure,

C_2H_5
|
$H - C - COOH$
|
$H - C - COOH$
|
$COOH$

, M = 190, Fp. 136 — 37·5°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	94·7	26·8	0·307
64	125·8	35·6	0·308
128	161·0	45·7	0·300
256	202	57·2	0·300
512	246	69·5	0·309
1024	290	81·9	0·362

$\mu_{\infty} = 353$
$K = 0{\cdot}307.$

Tab. 15. Isobutenyltrikarbonsäure,

$CH_3 \; CH_3$
\ /
$C - COOH$
|
$H - C - COOH$
|
$COOH$

, M = 190, Fp. 148°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	97·54	27·6	0·330
64	130·2	36·9	0·337
128	167	47·3	0·332
256	209	59·2	0·336
512	251	71·1	0·342
1024	297	84·1	0·445

$\mu_{\infty} = 353$
$K = 0{\cdot}334.$

Die vier angeführten Säuren entstammen der Kollektion des Herrn Prof. Bischoff und waren durch Verseifen der entsprechenden Ester dargestellt worden.

Gegenüber den Trikarballylsäuren sind diese Säuren etwa 10 mal stärker, während jedoch dort durch Eintritt verschiedener Alkylradikale eine Erhöhung der Konstanten resultierte, sind hier alle Säuren nahezu gleich stark, und die Kohlenwasserstoffreste sind fast ohne Einfluss auf die Dissociationsfähigkeit. Es lässt sich hieraus entnehmen, dass es wohl die am selben Kohlenstoff befindlichen Karboxyle sind, die die Dissociation unterhalten, während das am andern Kohlenstoff befindliche in Gemeinschaft mit den verschiedenen Radikalen nur eine geringe und von Anfang an normierte Direktionskraft äussert. Mit der Malonsäure verglichen, zeigt die Äthenyltrikarbonsäure eine Steigerung um das 2 fache (0·16 : 0·32).

Es seien noch zwei substituierte Äthenyltrikarbonsäuren hier angeführt.

Tab. 16. α-β-Dimethyläthenyltrikarbonsäure[1],

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-{}_{\alpha}C-COOH \\ | \\ CH_3-{}_{\beta}C-COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

M = 190, Fp. 156—58°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	115·5	32·9	0·504
64	150·7	42·8	0·501
128	190·5	54·1	0·499
256	233	66·2	0·506
512	276	78·4	0·556
1024	322	91·5	—

$\mu_\infty = 352$
$K = 0{\cdot}503.$

Diese Verbindung kann als eine β-methylierte Propenyltrikarbonsäure betrachtet werden, während die Isobutenyltrikarbonsäure eine α-Methylpropenyltrikarbonsäure darstellt. Die Konstante $K = 0{\cdot}305$ der Propenylkarbonsäure ist durch die beiden Substitutionen gesteigert worden, indem durch Eintritt des Methyls in der α-Stellung K auf 0·334, durch die β-Substitution gar auf 0·503 gestiegen ist: ein weiterer Beweis für das oben gesagte, dass die Dissociation wesentlich nur von den am nämlichen (hier β-) Kohlenstoff befindlichen Karboxylen, somit auch von der Natur des am selben befindlichen Radikals abhängt. Das nächste Beispiel illustriert ebenfalls diese Verhältnisse.

[1] Ann. d. Chem. **234**, 55.

Die Affinitätskonstanten der mit der eben abgehandelten Säure isomeren Verbindungen gaben das folgende Bild:

I.	Methyltrikarballylsäure:	$K = 0.032$,
II.	Butenyltrikarbonsäure:	$K = 0.031$,
III.	Isobutenyltrikarbonsäure:	$K = 0.033$,
IV.	α-β-Dimethyläthenyltrikarbonsäure:	$K = 0.050$.

Tab. 17. Benzyläthenyltrikarbonsäure[1]), $C_7H_7 - {}_{\beta}C(COOH)(COOH) - {}_{\alpha}CH_2 - COOH$,

M = 252, Fp. 168·5°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	217·7	62·2	3·20
64	257	73·4	3·16
128	286	81·7	—
256	314	—	—
512	328	—	—
1024	342	—	—

$\mu_\infty = 350$

$K = 3.2.$

Wir sehen, dass durch Eintritt des Benzylrestes an dem für die Dissociation als besonders charakterisierten β-Kohlenstoff die Konstante der Äthenyltrikarbonsäure eine 10 fache Vergrösserung erfahren hat, die benzylierte Säure ist schon so stark, dass bereits bei $v = 32$ die Dissociation 62 $^0/_0$ aufweist. Für die Dibenzylmalonsäure $C_7H_7 - C(C_7H_7)(COOH) - COOH$ haben wir früher die Konstante zu $K = 4.1$ ermittelt; verglichen mit der obigen Säure, bemerken wir, dass die Wirkung des C_7H_7-Radikales grösser ist, als die des $CH_2.COOH$-Restes, es beeinflusst also der gedrängte „Ring" die Dissociation mehr, als der „gestreckte" Rest CH_2 $COOH$ trotz seines „negativen" Karboxyles.

Wiederum anders gruppiert enthalten die nachfolgenden Säuren ihre Karboxyle.

---

[1]) Berl. Ber. **23**, 653.

Tab. 18. Äthylmethylkarboxyglutarsäure[1], $CH_3-HC(-COOH)-CH_2-C(C_2H_5)(-COOH)-COOH$, M = 218, Fp. 166°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	148·4	42·4	0·975
64	187·9	53·7	0·973
128	229·4	65·5	0·973
256	267·9	76·5	0·974
512	298	85·2	—
1024	324	92·6	—

$\mu_\infty = 350$
$K = 0·974$.

Tab. 19. Propylmethylkarboxyglutarsäure[2], $CH_3-HC(-COOH)-CH_2-C(C_3H_7)(-COOH)-COOH$, M = 232, Fp. 167°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	150·2	42·9	1·01
64	191	54·6	1·03
128	233	66·6	1·04
256	271	77·4	1·04
512	300	85·7	—
1024	328	93·7	—

$\mu_\infty = 350$
$K = 1·02$.

Tab. 20. Benzylmethylkarboxyglutarsäure[3], $CH_3-HC(-COOH)-CH_2-C(C_7H_7)(-COOH)-COOH$, M = 280, Fp. 178°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	209	60·1	1·4
128	243	69·8	1·3
256	273	78·5	—
512	301	86·5	—

$\mu_\infty = 348$ $K =$ ca. 1·5.

[1]) Dissert. von Dr. Mintz. Leipzig 1891. [2]) Berl. Ber. **23**, 1937 ff.
[3]) Berl. Ber. **23**, 1942 ff.

An den ersten beiden Körpern fällt es auf, dass — obschon das dritte Karboxyl in denselben viel weiter hinausgerückt ist von dem die zwei aktiven Karboxyle bindenden Kohlenstoffatom — die Konstanten fast doppelt so stark geworden sind, als wir sie bei der die Karboxyle an α-β-Kohlenstoffen enthaltenden α-β-Dimethyläthenyltrikarbonsäure ermittelt hatten. Die Erscheinung ist sonderbar genug, um besonders darauf hinzuweisen: wird zweien an einem Kohlenstoff befindlichen Karboxylen eine dritte, die Dissociation sonst fördernde Karboxylgruppe aus der ferneren γ-Stellung in die benachbarte β-Stellung gegenübergestellt, so sinkt die Dissociationskonstante auf den halben Wert herab.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-\overset{}{\underset{\gamma}{C}}-COOH \\ | \\ {}_\beta CH_2 \\ | \\ C_2H_5-\underset{\alpha}{C}-COOH \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-\underset{\beta}{C}-COOH \\ | \\ CH_3-\underset{\alpha}{C}-COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Äthylmethylkarboxyglutarsäure $K = 0{\cdot}974$ — α-β-Dimethyläthenyltrikarbonsäure $K = 0{\cdot}503$

Es wäre ein müssiges Beginnen, bei der Mannigfaltigkeit der möglichen Kombinationen irgend welche bestimmten Konfigurationen aufstellen zu wollen, die die vorliegenden Dissociationsverhältnisse erklären könnten, um so mehr, als wiederum die Benzylmethylkarboxyglutarsäure, statt stärker, schwächer und ihre Konstante nur halb so gross ist, als für die Benzyläthenyltrikarbonsäure.

Es seien hier noch zwei kleine Tabellen isomerer Säuren angeschlossen:

A. M = 218.

I.	Propyltrikarballylsäure:	$K = 0{\cdot}031$
II.	Isopropyltrikarballylsäure	$K = 0{\cdot}043$
III.	Äthylmethylkarboxyglutarsäure:	$K = 0{\cdot}974$

B. M = 232.

I.	p-Tetramethyltrikarballylsäure:	$K = 0{\cdot}0098$
II.	a- „ „ „	$K = 0{\cdot}0111$
III.	Propylmethylkarboxyglutarsäure:	$K = 1{\cdot}02.$

Die folgende Säure stellt ein Isomeres der Akonitsäure dar, jedoch mit Ausschluss von Doppelbindung; sie entstammt der Kollektion des Hrn. Prof. Conrad.

Tab. 21. Trimethylentrikarbonsäure [1], $\begin{array}{c} COOH \quad COOH \\ \diagdown \diagup \\ C \\ \diagup \diagdown \\ CH_2 - CH - COOH, \end{array}$ M = 174, Fp.?

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	146·2	41·3	0·91
64	185·7	52·5	0·91
128	227	64·1	0·90
256	263	74·3	—
512	302	85·3	—
1024	338	95·5	—

$\mu_\infty = 354$
$K = 0·91.$

Die Konstante der Akonitsäure war zu $K = 0·136$ ermittelt worden; die vorliegende isomere Säure ist ungeachtet der Abwesenheit der negativierenden doppelten Bindung 6·7 mal stärker als die Akonitsäure, ein Beweis dafür, wie bedeutend der Einfluss der Ringbildung innerhalb der Molekel für die Dissociationsstärke einer Säure ist.

Die Reihe der von mir gemessenen Trikarbonsäuren ist hier zu Ende; die gewonnenen Erfahrungen lassen sich kurz folgendermassen präzisieren:

1. Unter den isomeren Säuren sind diejenigen stärker, in denen von den drei Karboxylen zwei an einem Kohlenstoff sitzen, gegenüber der Konfiguration mit symmetrisch an getrennten Kohlenstoffen befindlichen Karboxylgruppen;

2. die Substitution des Wasserstoffs durch Alkylradikale bewirkt in den symmetrisch gebauten Trikarbonsäuren eine Steigerung der Konstanten; in den asymmetrisch konstituierten Säuren bewirkt die gleiche Substitution von dem zwei Karboxyle haltenden Kohlenstoff aus eine noch intensivere Erhöhung von K;

3. ebenfalls erhöhend auf die Konstanten wirkt die Wandlung der einfachen in die Doppelbindung, sowie die Einführung von Hydroxylgruppen.

Im Zusammenhang mit den Trikarbonsäuren seien hier noch Messungen an einer Tetrakarbonsäure mitgeteilt. Es handelt sich um die von Bischoff [2]) und Auwers [3]) — von ersterem durch Verseifung des Betonhexakarbonsäureesters, von letzterem durch Verseifung des

[1]) Berl. Ber. **17**, 1187. [2]) Berl. Ber. **21**, 2112.
[3]) Berl. Ber. **24**, 312 und Privatmitteilung.

Kondensationsproduktes von Natriummalonsäureester und Akonitsäureester — gewonnene normale Tetrakarbonsäure:

$$\begin{array}{cccc} CH_2 - & CH - & CH - & CH_2 \\ | & | & | & | \\ COOH & COOH & COOH & COOH \end{array}$$

vom Schmelzpunkt 233°. Beide Forscher beobachteten bei ihren Synthesen noch das Auftreten einer zweiten, niedriger schmelzenden Säure, deren Schmelzpunkt Bischoff zu 185°, Auwers zu 189° angiebt und die — gemäss ihrer Entstehung und den Analysenresultaten[1]) — sich als eine der obigen hochschmelzenden Säure isomere Verbindung darstellte. Die elektrische Untersuchung sämtlicher Körper hat nun folgendes ergeben: es sind unzweifelhaft identisch die beiden von Bischoff und Auwers auf verschiedenen Wegen erhaltenen Säuren vom Schmelzpunkt 230°, welche eine wahre Tetrakarbonsäure repräsentieren; dagegen ganz verschieden voneinander, ungeachtet der nahezu gleichen Schmelzpunkte, die Säuren vom Schmelzpunkt 185°, resp. 189°; die Bischoffsche Säure, die sich scharf titrieren liess, ergab sich bei der Basizitätsbestimmung als eine Dikarbonsäure und lieferte Zahlen, welche nur unerheblich von den für die Bernsteinsäure (180°) ermittelten abwichen — die Auwerssche Säure (189°) hingegen konnte mit Barytwasser ($\frac{1}{24}$) und Phenolphtaleïn nicht als eine vierbasische Säure titriert werden, indem bei zwei Tritationen statt 8·10 $Ba(OH)_2$ stets nur 5·48 verbraucht wurden; sie erwies sich indessen als viel stärker, als die Säure vom Schmelzpunkt 230°, wenn von beiden die gleichen Gewichtsmengen in Lösung gebracht und elektrisch gemessen wurden; wie aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen, ist die Konstante für die letztere Säure $K = 0{\cdot}040$, während die ihr Isomere K zu 0·08 ergab. Da nach Analogie mit sämtlichen Trikarbonsäuren und der hochschmelzenden Tetrakarbonsäure ein scharfer Titer auch für die niedriger schmelzende „Tetrakarbonsäure" zu erwarten stand, falls sie wirklich eine solche mit analog gruppierten Karboxylen vorstellte, so darf wohl der Umstand, dass sie ihrem Titer nach sich ganz abweichend von den andern, echten Karbonsäuren verhält, berechtigte Zweifel an der ihr zugeschriebenen

[1]) Auwers, l. c. — Die von Bischoff ermittelten, noch nicht publizierten Analysenresultate deuten ebenfalls darauf hin, dass die niedriger schmelzende Säure Bernsteinsäure ist:

	Berechnet für	Gefunden		Berechnet für
	$C_8H_{10}O_8$	Fp. 233°	Fp. 185°	$C_4H_6O_4$
C	41·0%	41·2%	40·6%	40·7%
H	4·3 „	4·2 „	5·1 „	5·1 „

Konstitution einer Tetrakarbonsäure aufkommen lassen. Ihre wahre Natur muss erst durch weitere eingehende Studien aufgeklärt werden.

Es sei nur noch kurz bemerkt, dass Verhältnisse ähnlicher Art sich in Bezug auf die Isomerie der Kamphoronsäure und der Isopropyltrikarballylsäure geltend machen, worauf wir noch bei der Kamphoronsäure zurückkommen werden.

Tab. 22. *n*-Tetrakarbonsäure, $\underset{COOH}{CH_2} - \underset{COOH}{CH} - \underset{COOH}{CH} - \underset{COOH}{CH_2}$,

M = 234, Fp. 233°.

	Bischoff	Auwers			
v	μ_1	μ_2	μ_m	100 m	100 k
64	51·93	51·71	51·82	14·81	0·0402
128	71·52	71·22	71·37	20·39	0·0408
256	97·35	97·35	97·35	27·81	0·0419
512	130·5	130·3	130·4	37·3	0·0432
1024	173	173	173	49·4	0·0472

$\mu_\infty = 350$

$K = 0{\cdot}040.$

Wie schon vorher erwähnt wurde, erweisen sich die beiden Säuren als identisch. Diese Verbindung ist trotz der verhältnismässig geringen Entfernung der vier Karboxylgruppen eine recht schwache Säure; verglichen mit der Bernsteinsäure $\underset{COOH}{CH_2} - \underset{COOH}{CH_2}$ ergiebt sich, dass die Zusammenlagerung der beiden Bernsteinsäureskelette $\underset{COOH}{CH_2} - \underset{COOH}{CH}$ die gleiche Steigerung der Konstanten hervorruft, wie die Einführung der Hydroxylgruppe in der Bernsteinsäure: die Konstante der Äpfelsäure ist $K = 0{\cdot}040$.

Riga, Polytechnikum, im Dezember 1891.

Einige Versuche, die physischen Verhältnisse der Metallammoniakverbindungen betreffend.

Von

Julius Petersen.

(Mit 4 Textfiguren.)

A. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung.

Schon vor ein paar Jahren begann ich auf Herrn Prof. S. M. Jörgensens Aufforderung eine Untersuchung über die Molekulargewichte der Metallammoniakverbindungen, und einzelne Resultate dieser Untersuchungen sind früher von Professor Jörgensen[1]) mitgeteilt worden. In den folgenden Tabellen werden sämtliche Resultate meiner Versuche wiedergegeben, die mit E. Beckmann's bekanntem Apparat ausgeführt sind. Die Berechnung des Moleküls ist wie gewöhnlich $M = \frac{C \cdot P}{D}$, indem D die Gefrierpunktserniedrigung, P der prozentische Inhalt der Auflösung und C eine Konstante ist. Die Konstante, welche ich benutzt habe, ist 45, ausgenommen für die 5 mit * bezeichneten Salze, wo ich die Konstante 35 angewandt habe. Die beiden Konstanten für Auflösungen in Wasser, und Wasser ist hier das einzige anwendbare Auflösungsmittel, verdankt man Raoult, und die Versuchsresultate zeigen am besten, dass sie die richtigen sind.

1. Kaliumplatinchlorüre, K_2PtCl_4 : 415.

Proz.	Depr.	Mol.
1·150	0·145	357
2·532	0·290	395
3·147	0·355	399
7·715	0·900	386

2. Platodiaminchlorid, $Pt \begin{matrix} NH_3.NH_3.Cl \\ NH_3.NH_3.Cl \end{matrix}$: 333·8.

Proz.	Depr.	Mol.
1·837	0·275	301

[1]) Journ. f. pr. Ch. Neue Folge (2) **41**, 435; **42**, 211.

3. Platodipyridinchlorid $Pt \frac{Pyr.Pyr.Cl}{Pyr.Pyr.Cl}$: 581·8.

Proz.	Depr.	Mol.
2·884	0·240	541
6·133	0·480	575
11·052	0·830	599

4. Platodiäthylendiaminchlorid, $Pt \frac{C_2H_4N_2H_4Cl}{C_2H_4N_2H_4Cl}$: 385·8.

Proz.	Depr.	Mol.
1·921	0·240	360
3·514	0·415	381
4·881	0·555	395
6·011	0·675	400
7·247	0·785	416

5. Platodiäthylaminchlorid, $Pt \frac{C_2H_5NH_2C_2H_5NH_2Cl}{C_2H_5NH_2C_2H_5NH_2Cl}$: 445·8.

Proz.	Depr.	Mol.
3·731	0·370	454
6·250	0·570	493

6. Xanthokoboltchlorid, $(NO_2.Co'''.5NH_3)Cl_2$: 261.

Proz.	Depr.	Mol.
0·885	0·175	228

7. Xanthokoboltnitrat, $(NO_2.Co'''.5NH_3)(NO_3)_2$: 314.

Proz.	Depr.	Mol.
0·403	0·065	277

8. Xanthorhodiumchlorid $(NO_2.Rh'''.5NH_3)Cl_2$: 305.

Proz.	Depr.	Mol.
0.946	0·160	266
2·160	0·330	295

9. Roseokoboltchlorid, $(Co'''.5NH_3.OH_2)Cl_3$: 268·5.

Proz.	Depr.	Mol.
2.666	0·530	226
5.046	0·945	241

10. Roseokokoltbromid $(Co'''.5NH_3.OH_2)Br_3$: 402.

Proz.	Depr.	Mol.
3·748	0·510	331
6·602	0·840	354
8·138	0·970	381

11. Luteokoboltchlorid $(Co'''.6NH_3)Cl_3$: 267·5.

Proz.	Depr.	Mol.
0·931	0·210	199
1·609	0·350	207
3·191	0·625	233
4·354	0·790	249

12. Äthylendiamin-Dichloropraseokoboltchlorid $(Cl_2.Co'''.2C_2H_4N_2H_4)Cl$: 285·5.

Proz.	Depr.	Mol.
2·855	0·475	271

13. Äthylendiamin-Dichlorovioleokoboltchlorid, $(Cl_2 Co'''.2 C_2 H_4 N_2 H_4) Cl$: 285·5

Proz.	Depr.	Mol.
2·855	0·380	338

14. Amin-Äthylendiamin-Chloropurpureokoboltchlorid, $(Cl.Co'''.NH_3.2 C_2 H_4 N_2 H_4) Cl_2$: 302·5.

Proz.	Depr.	Mol.
1·937	0·300	291
3·282	0·485	305

15. Luteochrombromid, $(Cr'''.6 NH_3) Br_3$: 394·5.

Proz.	Depr.	Mol.
0·551	0·090	275
1·207	0·180	301
2·174	0·310	315
2·569	0·355	326
3·142	0·425	333

16. Äthylendiamin-Luteokoboltchlorid, $(Co'''.3 C_2 H_4 N_2 H_4) Cl_3$: 345·5.

Proz.	Depr.	Mol.
0·304	0·070	195
1·275	0·200	287
1·869	0·280	300
2·824	0·410	310
3·488	0·480	327

17. Chlorotetraminchromchlorid, $(Cl.Cr''' 4 NH_3.OH_2) Cl_2$: 245.

Proz.	Depr.	Mol.
1·813	0·360	227
2·288	0·440	234

18. Chlorotetraminkoboltchlorid, $(Cl.Co'''.4 NH_3.OH_2) Cl_2$: 251·5.

Proz.	Depr.	Mol.
2·024	0·325	261
2·374	0·345	263

19. Rhodochromchlorid, $(HO.Cr_2.10 NH_3) Cl_5$: 469·5.

Proz.	Depr.	Mol.
1·265	0·185	308

20. Rhodochrombromid, $(HO.Cr_2.10 NH_3) Br_5$: 692.

Proz.	Depr.	Mol.
0·692	0·115	271

21. Erythrochrombromid, $(HO.Cr_2.1 CO NH_3) Br_5$: 692.

Proz.	Depr.	Mol.
2·703	0·265	459
5·620	0·505	501

22*. Normales Sulfatopurpureokoboltsulfat $(SO_4.Co'''.5 NH_3)_2 SO_4$: 576.

Proz.	Depr.	Mol.
1·935	0·125	542

23*. Saures Sulfatopurpureokoboltsulfat, $(SO_4.Co'''.5 NH_3) H SO_4$: 337.

Proz.	Depr.	Mol.
0·791	0·110	252

24*. Sulfatopurpureokoboltbromid, $(SO_4.Co'''.5 NH_3) Br$: 320.

Proz.	Depr.	Mol.
1·440	0·155	325

25*. Kaliumdiaminkoboltnitrit, $K.[(NO_2)_2 Co'''.2NH_3.(NO_2)_2]$: 316·1.

Proz.	Depr.	Mol.
1·068	0·130	288

26*. Ammoniumdiaminkoboltnitrit, $NH_4.[(NO_2)_2 Co'''.2NH_3.(NO_2)_2]$: 281.

Proz.	Depr.	Mol.
0·898	0·110	286
1·179	0·134	308
(2·808	0·330	243)

27. Rhodosochromchlorid, $[(HO)_3.Cr_2.6NH_3]Cl_3$: 364·5.

Proz.	Depr.	Mol.
0·530	0·070	340
3·389	0·420	363
3·778	0·460	370
4·597	0·520	399
5·184	0·575	406

Indem man obige Tabellen betrachtet, sieht man eine durchgängig gute Übereinstimmung zwischen den angeführten Molekulargewichten und den bei den Versuchen gefundenen, so dass es als entschieden angesehen werden muss, dass das Molekül der Metallammoniakverbindungen in den untersuchten Reihen nur ein Atom Cr''', Co''', (Rh''') oder Pt'' enthält, wenn eine Teilung überhaupt möglich ist. So hat z. B. das normale Sulfatopurpureokobaltsulfat die unteilbare Formel $[(SO_4)_2.Co_2.10NH_3]SO_4$, und eben dieselbe wird durch die Versuche angezeigt. Hiermit übereinstimmend sollte die Formel des entsprechenden Bromids $[(SO_4)_2.Co_2.10NH_3]Br_2$ sein. Aber der Versuch zeigt, dass diese Formel halbiert werden muss. Das Salz ist somit $(SO_4.Co'''.5NH_3)Br$. Hieraus folgt, dass auch das Radikal des normalen Sulfats nur die Hälfte der oben angeführten ist: m. a. W. das Salz ist $(SO_4.Co'''.5NH_3)_2SO_4$, folglich mit K_2SO_4 analog, welches besonders bei den Versuchen über die elektrische Leitfähigkeit Bedeutung erhält.

Grosse Abweichungen finden sich nur in Betreff der Rhodo- und Erythrosalze; da diese Salze aber überhaupt und namentlich in wässerigen Lösungen sehr unbeständig sind, ist es höchst wahrscheinlich, dass hier eine tiefere Spaltung des einzelnen Moleküls in mehrere stattfindet, dieses wird eine zu grosse Gefrierpunktserniedrigung bewirken, und also ein zu kleines Molekül geben. Arrhenius [1]) erklärt auf diese Weise den analogen Fall mit H_2SiF_6, die nach Ostwald in Wasserlösung teilweise gespaltet wird in $6HF + SiO_2$. Besonders interessant ist es, dass die zwei isomeren Verbindungen Erythrochrombromid und Rhodochrombromid, die beide viel vom wahren Werte abweichen, auch gegenseitig bedeutend abweichen. Ein ähnliches Verhältnis und noch deut-

[1]) Diese Zeitschr. 1, 631. 1887.

licher, weil die Versuche hier bei derselben Konzentration ausgeführt werden konnten, zeigt sich bei den beiden anderen Isomeren, Äthylendiamindichloro-Praseokoboltchlorid und -Violeokoboltchlorid.

Die Variationen in den Molekularzahlen bei verschiedener Konzentration leiten natürlich die Aufmerksamkeit auf die Dissociation der Elektrolyten in Wasserlösung hin. Um einen Begriff von diesem Verhältnis und einen Ausdruck für dasselbe, samt einem ferneren Beweis für die Richtigkeit der angeführten Molekulargewichte zu erhalten, habe ich eine Reihe Versuche über die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindungen angestellt.

B. Die elektrische Leitfähigkeit der Metallammoniakverbindungen.

Wie oben erwähnt, sind diese Versuche angestellt, um für die Dissociation bei verschiedenen Konzentrationen einen Ausdruck zu bekommen, der verglichen werden kann mit der Dissociation, die sich augenscheinlich bei den Gefrierpunktskestimmungen geltend macht. Zu diesem Zweck ist der van't Hoff'sche Koëffizient i nach Arrhenius[1]) berechnet, sowohl aus der Gefrierpunktserniedrigung als aus der elektrischen Leitfähigkeit. In den folgenden Tabellen finden sich diese beiden Werte von i, $i = t/18{\cdot}5$ und $i = 1 + (k-1)\alpha$, sowie von α zusammengestellt, indem die Bedingungen dieselben sind, welche Arrhenius benutzt. Die Kolonne L giebt die Anzahl der Liter an, worin das Äquivalentgewicht des Körpers aufgelöst wurde.

Zur Berechnung von $i = t/18{\cdot}5$ sind die obenerwähnten Gefrierpunktsversuche benutzt.

Zur Berechnung von $i = 1 + (k-1)\alpha$ habe ich eine Reihe Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit durch Hilfe eines Apparates ausgeführt, der fast den Forderungen entspricht, die Ostwald[2]) an einen solchen stellt. Die Versuchstemperatur ist überall 18°.

1. Kaliumplatinchlorüre, K_2PtCl_4.

$^1/_2 K_2PtCl_4$:

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\alpha$
2	0·66	—	2·32
2·7	—	2·62	—
5	0·73	—	2·46
6·6	—	2·53	—
8·2	—	2·57	—
10	0·78	—	2·56

[1]) Dieselbe Abhandlung.

[2]) Diese Zeitschr. 2, 561. 1888.

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\,\alpha$
18	—	2·83	—
50	0·88	—	2·76
100	0·91	—	2·82
1000	0·98	—	2·96

2. Platodipyridinchlorid, $Pt\,\frac{Pyr\,.\,Pyr\,.\,Cl}{Pyr\,.\,Pyr\cdot Cl}$, $3\,H_2O$.

$^1/_2\,Pt\,\frac{Pyr\,.\,Pyr\,.\,Cl}{Pyr\,.\,Pyr\,.\,Cl}$, $3\,H_2O$:

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\,\alpha$
1	0·32	—	1·64
2·9	—	2·34	—
5	0·59	—	2·18
5·2	—	2·45	—
10	0·67	—	2·34
11	—	2·62	—
50	0·82	—	2·64
100	0·87	—	2·74
1000	0·97	—	2·94

3. Xanthokoboltchlorid, $(NO_2\,.\,Co'''.5\,NH_3)\,Cl_2$.

$^1/_2\,(NO_2\,.\,Co'''.5\,NH_3)\,Cl_2$:

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\,\alpha$
10	0·70	—	2·40
14·7	—	2·74	—
50	0·83	—	2·66
100	0·87	—	2·74
1000	0·96	—	2·92

4. Xanthokoboltnitrat, $(NO_2\,.\,Co'''.5\,NH_3)(NO_3)_2$.

$^1/_2\,(NO_2\,.\,Co'''.5\,NH_3)(NO_3)_2$:

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\,\alpha$
20	0·74	—	2·48
39·2	—	2·76	—
50	0·81	—	2·62
100	0·86	—	2·72
1000	0·95	—	2·90

5. Roseokoboltchlorid, $(Co'''.5\,NH_3\,.\,OH_2)\,Cl_3$.

$^1/_3(Co'''.5\,NH_3\,.\,OH_2)\,Cl_3$:

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\,\alpha$
1	0·55	—	2·65
1·1	—	2·59	—
1·4	—	2·76	—
2	0.62	—	2·86
2·4	—	2·96	—
5	0·66	—	2·98
10	0·73	—	3·19
50	0·79	—	3·37
100	0·86	—	3·58
1000	0·97	—	3·91

6. **Roseokoboltbromid**, $(Co'''.5\,NH_3.OH_2)Br_3$.

$^1/_3(Co'''.5\,NH_3.OH_2)Br_3$.

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\alpha$
1·6	—	2·59	—
2	—	2·76	—
3·6	—	2·96	—
4	0·58	—	2·74
10	0·67	—	3·01
50	0·82	—	3·46
100	0·86	—	3·58
1000	0·98	—	3·94

7. **Luteokoboltchlorid** $(Co'''.6\,NH_3)Cl_3$.

$^1/_3(Co'''.6\,NH_3)Cl_3$:

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\alpha$
3	0·57	—	2·71
6·2	—	2·57	—
8·4	—	2·78	—
15	0·67	—	3·01
16·6	—	3·09	—
28·7	—	3·20	—
150	0·85	—	3·55
1500	0·96	—	3·88

8. **Äthylendiamin-Dichloropraseokoboltchlorid**, $(Cl_2.Co'''.2\,C_2H_4N_2H_4)Cl$.

$(Cl_2Co'''.2\,C_2H_4N_2H_4)Cl$:

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\alpha$
10	0·73	2·05	1·73
50	0·86	—	1·86
100	0·91	—	1·91
1000	0·98	—	1·98

9. **Äthylendiamin-Dichlorovioleokoboltchlorid** $(Cl_2.Co'''.2\,C_2H_4N_2H_4)Cl$.

$(Cl_2.Co'''.2\,C_2H_4N_2H_4)Cl$:

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\alpha$
10	0·64	2·57	1·64
50	0·79	—	1·79
100	0·85	—	1·85
1000	0·98	—	1·98

10. **Amin-Äthylendiamin-Chloropurpureokoboltchlorid**, $[Cl.Co'''.NH_3.(C_2H_4N_2H_4)_2]Cl_2.2\,H_2O$.

$^1/_3[Cl.Co'''.NH_3.(C_2H_4N_2H_4)_2]Cl_2.2\,H_2O$:

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\alpha$
4·6	—	2·42	—
5	0·59	—	2·18
7·8	—	2·53	—
10	0·63	—	2·26
50	0·83	—	2·66
100	0·88	—	2·76
1000	0·98	—	2·96

11. Luteochrombromid, $(Cr'''.6\,NH_3)\,Br_3$.

$^1/_3(Cr'''.6\,NH_3)\,Br_3$:

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\,\alpha$
3	—	2·57	—
4·1	—	2·78	—
5	0·58	—	2·74
8·2	—	3·09	—
10	0·64	—	2·92
14·1	—	3·20	—
50	0·79	—	3·37
100	0·85	—	3·55
1000	0·97	—	3·91

12. Äthylendiamin-Luteokoboltchlorid, $(Co'''.3\,C_2H_4N_2H_4)\,Cl_3,\ 3\,H_2O$.

$^1/_3(Co'''.3\,C_2H_4N_2H_4)\,Cl_3,\ 3\,H_2O$.

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\,\alpha$
1	0·31	—	1·93
2	0·41	—	2·23
3·3	—	2·53	—
4·1	—	2·65	—
6·2	—	2·76	—
9	—	2·88	—
10	0·57	—	2·71
(37·9	—	4·02	—)
50	0·72	—	3·16
100	0·79	—	3·37
1000	0·96	—	3·88

13. Chlorotetraminkoboltchlorid, $(Cl.Co'''.4\,NH_3.OH_2)\,Cl_2$.

$^1/_2(Cl.Co'''.4\,NH_3.OH_2)\,Cl_2$:

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\,\alpha$
5·3	—	1·97	—
6·2	—	2·18	—
10	0·57	—	2·14
50	0·69	—	2·38
100	0·75	—	2·50
1000	0·91	—	2·82

14. Rhodochromchlorid, $(HO.Cr_2.10\,NH_3)\,Cl_5,\ H_2O$.

$^1/_5(HO.Cr_2.10\,NH_3)\,Cl_5,\ H_2O$.

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\,\alpha$
7·4	—	3·63	—
10	0.48	—	3·40
50	0·66	—	4·30
100	0·73	—	4·65
1000	0·97	—	5·85

15. Rhodochrombromid, $(HO.Cr_2.10NH_3)Br_5,\ H_2O$.

$^1/_5(HO.Cr_2.10NH_3)Br_5,\ H_2O$.

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\alpha$
20	0·62	6·16	4·10
50	0·70	—	4·50
100	0·76	—	4·80
1000	0·95	—	5·75

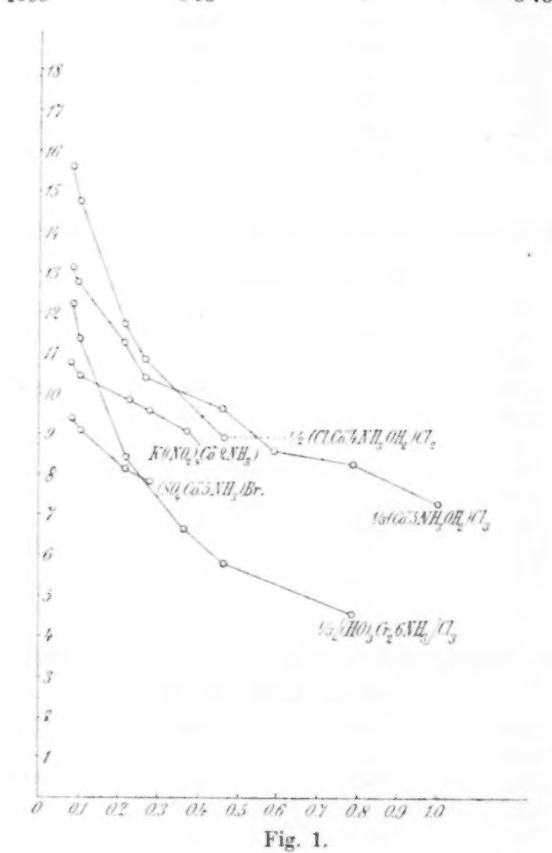


Fig. 1.

16. Erythrochrombromid, $(HO.Cr_2.10NH_3)Br_5,\ H_2O$.

$^1/_5(HO.Cr_2.10NH_3)Br_5,\ H_2O$.

2	0·38	—	2·90
2·5	—	3·36	—
5	0·46	—	3·30
5·1	—	3·67	—
10	0·54	—	3·70
50	0·78	—	4·90
100	0·89	—	5·45
1000	1·02	—	6·10

17. **Normales Sulfatopurpureokoboltsulfat,** $(SO_4.Co'''.5NH_3)_2SO_4,\ H_2O$.

	$^1/_2(SO_4.Co'''.5NH_3)_2SO_4,\ H_2O$.		
L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\alpha$
5	0·30	—	1·60
10	0·35	—	1·70
15·3	—	2·01	—
50	0·53	—	2·06
100	0·65	—	2·30
1000	0·91	—	2·82

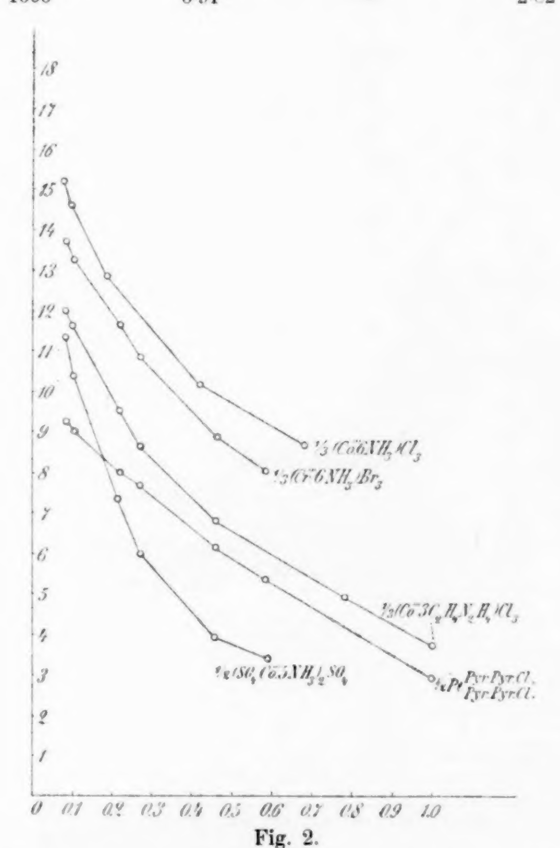


Fig. 2.

18. **Saures Sulfatopurpureokoboltsulfat,** $(SO_4.Co'''.5NH_3)HSO_4,\ 2H_2O$.

	$(SO_4.Co'''.5NH_3)HSO_4,\ 2H_2O$:		
10	0·54	—	2·08
47·2	—	2·53	—
50	0·69	—	2·38
100	0·77	—	2·54
1000	0·97	—	2·94

19. **Sulfatopurpureokoboltbromid**, $(SO_4 . Co''' . 5 NH_3) Br$.

$(SO_4 . Co''' . 5 NH_3) Br$:

L	α	$i = t / 18{\cdot}5$	$i = 1 + (k - 1) \alpha$
22·2	—	1·86	—
50	0·84	—	1·84
100	0·88	—	1·88
1000	0.97	—	1·97

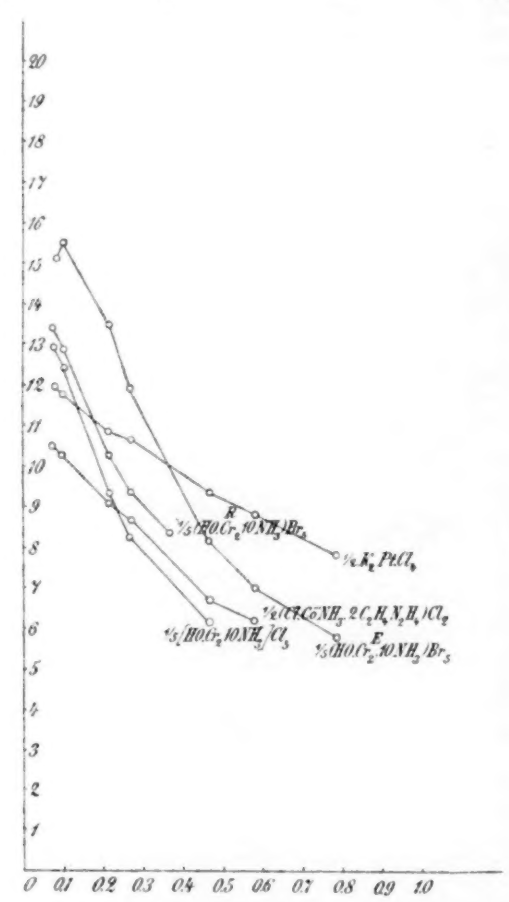


Fig. 3.

20. **Kaliumdiaminkoboltnitrit**, $K[(NO_2)_2 Co''' . 2 NH_3 . (NO_2)_2]$.

$K[(NO_2)_2 Co''' . 2 NH_3 . (NO_2)_2]$:

20	0·84	—	1·84
29·6	—	2·04	—
50	0·89	—	1·89
100	0·92	—	1·92
1000	0·98	—	1·98

21. **Rhodosochromchlorid**, $[(HO)_3 . Cr_2 . 6 NH_3] . Cl_3, 2 H_2O$.

$^1/_3[(HO)_3 . Cr_2 . 6 NH_3] Cl_3, 2 H_2O$.

L	α	$i = t/18{\cdot}5$	$i = 1 + (k-1)\alpha$
2	0·38	—	2·14
2·3	—	2·19	—
2·6	—	2·23	—
3·2	—	2·40	—

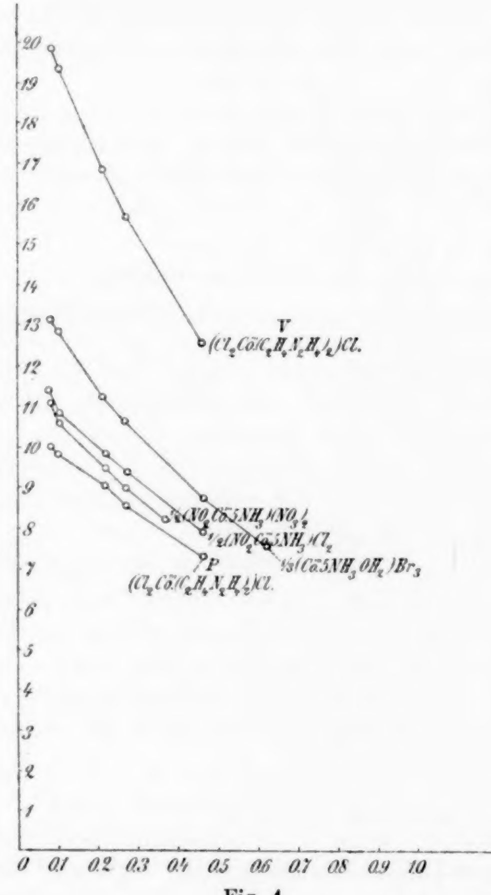


Fig. 4.

3·6	—	2·44	—
10	0·47	—	2·41
20	0·54	—	2·62
22·9	—	2·60	—
100	0·69	—	3·07
1000	0·92	—	3·76

In den obigen Tabellen zeigen die Werte von i durchgängig gute Übereinstimmung, wenn Rücksicht auf die verschiedenen Temperaturen genommen wird, bei welchen sie bestimmt sind, und ebenfalls auf den Umstand, dass die äusserste Verdünnung, die hier angewandt werden konnte, 2000 l ist, weil der Apparat keine grössere erlaubte.

Sehr stark abweichend sind auch hier Rhodochrombromid [15] und Erythrochrombromid [16], sowie die Äthylendiamindichloro-, Praseo- und Violeosalze [8 und 9], während Rhodochromchlorid [14] keine besonders grosse Abweichung zeigt. Die wahrscheinliche Ursache hierzu ist schon oben erwähnt.

Im ganzen sind diese Versuchsresultate ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Auffassung, dass die Metallammoniakverbindungen in der Regel nur ein Atom Cr''', Co''', Rh''' oder Pt'' im Molekül enthalten.

C. Graphische Darstellung.

Ferner habe ich die Resultate meiner Leitungsversuche graphisch dargestellt, indem ich nach Kohlrausch[1]) $\sqrt[3]{m}$ als Abscisse benutzt habe. Werden die Kurven für die zwei Paar isomeren Verbindungen verglichen, Figg. 3 und 4, so sieht man, dass sie auch hier wechselseitig Abweichungen zeigen. Übrigens haben die Kurven ein höchst verschiedenes Aussehen, während doch die der analogen Verbindungen annäherungsweise dieselbe Formel haben. —

Indem ich zum Schluss als Garantie für die Reinheit der angewandten Präparate anführe, dass sie entweder Prof. Jörgensens Präparatsammlung entnommen, oder von mir nach seinen Angaben dargestellt sind, erlaube ich mir gleichzeitig dem Herrn Professor meinen herzlichen Dank zu sagen, sowohl für die Bereitwilligkeit, womit er seine Präparate zu meiner Verfügung stellte, als für das Interesse, womit er meiner Arbeit folgte.

---

[1]) Pogg. Ann. Neue Folge **26**, 197.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechn. Lehranstalt, September 1892.

Zur Kenntnis der elektromotorischen Kräfte galvanischer Kombinationen.

Von

W. Hittorf.

§ 1. Die nachfolgenden Studien wurden veranlasst durch die wichtige Entdeckung der Stickstoffmetalle, welche wir Curtius verdanken. Gemäss seinen interessanten Mitteilungen haben diese Verbindungen den Charakter der Salze: in Wasser gelöst, tauschen sie ihre Bestandteile mit denen der andern Salze aus. Man muss daher erwarten, dass sie auch den elektrischen Strom leiten und dass während der Elektrolyse jene Bestandteile als ihre Ionen erscheinen.

Während aber alle bis jetzt bekannten Elektrolyte Verbindungen sind, welche unter Wärmeentwicklung aus ihren Teilbestandteilen entstehen und zur Zersetzung der Zufuhr dieser Energie bedürfen, liegen hier zum ersten Mal solche vor, deren Zerlegung unter mächtiger explosiver Wärmeentwicklung erfolgt, und welche daher bei der Zersetzung Energie abgeben. Wie werden sich diese entgegengesetzten Energieverhältnisse bei der Elektrolyse gestalten?

Schon bei meinen elektrolytischen Untersuchungen in den fünfziger Jahren hatte ich eifrig, aber vergebens nach solchen Verbindungen gesucht. Als ich daher in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft die schönen Arbeiten von Curtius kennen lernte und fand, dass der Entdecker das Verhalten zum elektrischen Strom nicht berücksichtigt hatte, erlaubte ich mir, ihn auf obige Beziehungen aufmerksam zu machen. Er war so freundlich, 2 g von einem dieser kostbaren Salze, nämlich von Stickstoffammonium ($N_3\,NH_4$), mir zu übersenden und die Untersuchung des elektrischen Verhaltens zu überlassen.

Die Erwartung[1]), dass diese salzartigen Verbindungen Elektrolyte sein würden, bestätigte sich vollständig. Die Verbindung des Stick-

[1]) In der Zeitschr. für physik. Chemie ist es eigentlich nicht nötig, den Satz: „Elektrolyte sind Salze", in welcher ich die Ergebnisse meiner elektrolytischen Bestimmungen im Jahre 1859 zusammengefasst habe, zu verteidigen. Da jedoch G. Wiedemann trotz meiner Rechtfertigung gegenüber dem Angriffe von Bleek-

stoffes (N_3) mit dem Wasserstoff, die freie Säure, ist zwar in wässeriger Lösung ein relativ schlechter Leiter, indem ihr Leitungsvermögen nach den Bestimmungen von Ostwald nur wenig dasjenige der Essigsäure übertrifft. Dagegen leiten die Verbindungen der basischen Metalle mit dem Stickstoff, wie bei so vielen Säuren, sehr gut. Das Stickstoff-ammonium giebt bei der Elektrolyse an der Anode von Platin gewöhnlichen Stickstoff und an der Kathode Wasserstoff neben freiem, im Wasser gelöst bleibenden Ammoniak.

Als ich zum ersten Mal diese Elektrolyse veranlasste und in bekannter Weise die beiden Gase gesondert in cylindrischen, oben geschlossenen Glasröhrchen auffing, wichen die gleichzeitig entwickelten Volumina von Stickstoff und Wasserstoff nicht unbeträchtlich von dem Verhältnis 3:1 ab, welches nach der chemischen Zusammensetzung erwartet werden muss. Es ergab sich bald, dass die ungleiche Absorption der beiden Gase in Wasser diese Abweichung bedingt. Denn als die

rode (Wiedem. Ann. **4**, 374. 1878) in der letzten Ausgabe seiner Lehre von der Elektrizität und noch in neuester Zeit in England (Beiblätter **12**, 263) die Richtigkeit des Satzes bestritten hat, so seien die nachfolgenden Bemerkungen mir gestattet.

Es muss zunächst ein Widerspruch in dem Verhalten Wiedemanns konstatiert werden. Er benutzt nämlich meinen Satz, welchen er am Schlusse seines zweiten Bandes (§ 1028) verwirft, vorher in den § 650 und folgende, um das elektrolytische Verhalten der organischen Salze abzuleiten. Seine Angaben über die Spaltung derselben während der Elektrolyse sind nämlich nur Schlüsse aus demselben, da der direkte Nachweis ihrer Ionen, wie er bei den meisten unorganischen Salzen sich führen lässt, hier von niemandem erbracht und beim heutigen Zustand der quantitativen Analyse unmöglich ist. Diese seine Angaben sind daher nur berechtigt, wenn der Satz richtig ist. Die unzähligen Fälle, in denen er bewiesen werden kann, haben hier G. Wiedemann, ohne dass er sich dessen bewusst geworden, zur Annahme gezwungen.

Die wenigen Verbindungen, welche dem Satze widersprechen sollen und § 1028 seiner Lehre aufgeführt werden, sind schon § 66 und 67 meiner Arbeit (Pogg. Ann. **106**, 1859) von mir berücksichtigt und interpretiert worden.

In erster Linie wird die Molybdänsäure zu nennen sein, welche nach G. Wiedemann „sicher nicht den Salzen angehört“. Ich habe aber als Salze diejenigen Verbindungen definiert, welche flüssig dem doppelten Austausch stets unterliegen, und daher die basischen Oxyde und Hydroxyde eingerechnet. Die Molybdänsäure besitzt den Charakter eines basischen Oxydes neben demjenigen einer Säure, wenn auch letzterer von den Chemikern besser untersucht ist, und verhält sich in dieser Hinsicht wie manche andere Sauerstoffverbindung. Denn die Molybdänsäure vereinigt sich mit Säuren, wie mit der Schwefelsäure, was Berzelius bereits bekannt war. Schulz Sellack (Über die Basicität von Uranoxyd, Molybdänsäure u. s. w. Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. **4**, 12. 1871) hat das letztgenannte Salz in glänzenden Krystallen erhalten, findet seine Zusammensetzung der Formel

Lösung in jedem Röhrchen vorher mit dem darin aufzufangenden Gase gesättigt worden war, stellte sich bei der Elektrolyse das richtige Verhältnis ein.

Berthelot[1]) hat in seiner Bombe mit komprimiertem Sauerstoffgas das von Curtius ihm ebenfalls überlassene krystallisierte Salz N_3NH_4 verbrannt und als Verbrennungswärme für das Molekulargewicht 163·3 cal. gefunden. Gleichzeitig bestimmte er die Neutralisationswärme der in Wasser gelösten Stickstoffwasserstoffsäure mit wässerigem Ammoniak zu 8·2 cal. und die Lösungswärme des Salzmolekels N_3NH_4 in Wasser zu — 7·1 cal. Wird als Wärmegrösse bei der Wasserbildung die von J. Thomsen erhaltene Zahl 68·4 cal. genommen, so berechnet sich aus obigen Zahlen die Zersetzungswärme des festen Salzes N_3NH_4 zu 26·5 cal. und diejenige des gelösten zu 33·6 cal.

$SO_4(MO)_2$ entsprechend und bringt es in Parallele mit den Salzen des Uranoxyd. Da letztere von Wasser nicht zersetzt werden, so konnten hier die Ionen von mir festgestellt werden (Pogg. Ann. **106,** 390. 1859).

Die Isolation der wasserfreien flüssigen Säuren *ClH, BrH* etc., welche Gore zuerst erkannte, hatte ich in meiner Rechtfertigung (Wied. Ann. **4,** 412) in Zusammenhang gebracht mit der Unfähigkeit derselben, den Austausch mit anderen Salzen zu vollziehen, insbesondere kohlensaure Salze zu zersetzen, und so den Widerspruch, den Bleekrode hier mit meinem Satze gefunden haben wollte, entfernt. Als Belege konnte ich die älteren Arbeiten von Pelouze und eine Untersuchung von Gore (Phil. Magaz. (4) **29,** S. 541) anführen. Sonderbarerweise bestreitet G. Wiedemann, dass Gore die wasserfreie Salzsäure indifferent gegen kaustischen und kohlensauren Kalk gefunden habe, obschon dies ausdrücklich und eingehend (Seite 549) von letzterem besprochen wurde. Sein Widerspruch hat in neuester Zeit zwei englische Chemiker, Hughes und Wilson (Phil. Mag. (5) **34,** S. 117. 1892), veranlasst, diese Thatsache nochmals festzustellen.

Die übrigen Ausstellungen, welche G. Wiedemann in § 1028 gegen meinen Satz bringt, sind schon von anderen Forschern, insbesondere von Ostwald, zurückgewiesen worden. G. Wiedemann meint nämlich, weil z. B. Propylchlorid mit Aluminiumjodid die Bestandteile austauscht, so müsse nach meinem Satze entgegen der Wirklichkeit ersteres auch Elektrolyt sein; ebenso müssten für die Chlor- und Bromessigsäure, welche ihr Chlor, Brom gegen Jod des Jodkalium austauschen, Chlor und Brom als Ionen derselben bei der Elektrolyse auftreten. Bei diesen Einwendungen lässt der Kritiker aber den enormen Unterschied in den Zeitverhältnissen, mit welchen der Vorgang des Salzaustausches gegenüber den meisten anderen chemischen Prozessen verläuft, vollständig ausser acht. Auch bleibt unberücksichtigt, dass jene Austausche nicht mit jedem Salze erfolgen.

Wer mit G. Wiedemann den Satz „Elektrolyte sind Salze" verwirft, muss die fundamentale, von mir festgestellte Thatsache, dass die Ionen der Elektrolyte stets mit den von H. Davy zuerst erkannten Bestandteilen, in welche sie beim Salzaustausch sich spalten, identisch sind, für Zufall halten.

[1]) Compt. rend. **113,** 67.

$$\text{Denn } N_3NH_4 + O_2 = N_2 + N_2 + 2(H_2O) + 163{\cdot}2 \text{ cal.}$$
$$= N_2 + N_2 + 2H_2 + O_2 - 136{\cdot}8 \text{c.} + 163{\cdot}3 \text{ cal.}$$
$$\text{daher } N_3NH_4 = N_2 + N_2 + 2H_2 + 26{\cdot}5 \text{ cal.}$$
$$\text{und } N_3NH_4Aq = N_2 + N_2 + 2H_2 + Aq + 33{\cdot}6 \text{ cal.}$$

Wird ferner für die Bildungswärme des freien in Wasser gelösten Ammoniaks die von **Thomsen** gefundene Zahl 20·4 cal. benutzt, so ergiebt sich,

$$\text{da } NH_3Aq + 20{\cdot}4 \text{ cal.} = {}^1/_2(N_2) + 1{}^1/_2(H_2) + Aq,$$
$$N_3NH_4Aq = 1{}^1/_2(N_2) + {}^1/_2(H_2) + NH_3Aq + 54 \text{ cal.}$$

Aus der Gleichung: $N_3HAq + NH_3Aq = N_3NH_4Aq + 8{\cdot}2$ cal. folgt endlich:

$$N_3HAq = 1{}^1/_2(N_2) + {}^1/_2(H_2) + 62{\cdot}2 \text{ cal.}$$

Die freien Ionen, in welche bei der Elektrolyse das gelöste Salz N_3NH_4 und die freie Säure N_3H zerfallen, besitzen also eine um 54 cal. bezüglich 62·2 cal. kleinere Energie, als diese Verbindungen.

Trotzdem nimmt die Elektrolyse der beiden Verbindungen eine beträchtliche elektromotorische Kraft in Anspruch. Zur Bestimmung derselben habe ich die **Ohm**sche Methode benutzt und das **Siemens**sche Universalgalvanometer (Wied. Lehre von der Elektr. B. III S. 273) als Sinusbussole verwendet. Dasselbe gestattet die Winkel nur bis auf $^1/_{10}{}^0$ abzulesen. Den Strom lieferten mir **Daniell**sche Elemente von folgender einfachen Einrichtung. Tubulierte, cylindrische, 20 cm hohe und 4 cm weite Glasglocken waren, den Tubulus nach unten und die Axe senkrecht gerichtet, von einem festen isolierenden Dreifuss getragen. Eine amalgamierte durchlöcherte Zinkscheibe war im untern Teil der Glocke befestigt, indem ein angenieteter Zinkdraht durch den Kork des Tubulus ging und die Verbindung nach aussen vermittelte. Die Lösung von SO_4Zn füllte den grössten Teil des Glascylinders und war so dicht, dass die konzentrierte Lösung von SO_4Cu ohne Diaphragma unter Benutzung einer schwimmenden Korkscheibe sich darüber schichten liess. Die runde Kupferplatte in der Kupfervitriollösung mit einem angenieteten Kupferdraht wurde von dem das Gefäss oben schliessenden Korke getragen. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich nur sehr langsam durch Diffusion. Bei fester Aufstellung vergehen mehrere Monate, ehe der Kupfervitriol die untere Zinkplatte erreicht. Droht dieses, so wurden die Gefässe entleert, das Kupfer durch einige Zinkstreifen aus der Lösung niedergeschlagen und letztere wieder zur Füllung benutzt.

Die elektromotorische Kraft des **Daniell**schen Elementes ist etwas, aber nur wenig, von der Stromstärke abhängig, weil dieselbe die Konzentration der Lösungen an den Elektroden verschieden ändert. Ich

habe die Messungen meistens unter Einschaltung grosser Widerstände, also mit kleinen Stromstärken ausgeführt, und wo es zweckmässig war, jedesmal bei ungefähr denselben Ablenkungen die elektromotorischen Kräfte der benutzten Elemente bestimmt. Durch Vergleichung mit einem Clark-Element liessen sich die Zahlen in Volt darstellen. Bei der Berechnung der Polarisation aus je zwei Stromstärken wird angenommen, dass der Widerstand der zersetzten Lösung konstant bleibt. Dies ist nie genau der Fall, aber der Fehler, der hieraus entsteht, wird um so kleiner, je grössere Widerstände benutzt werden.

Die wässerige Lösung des Salzes $N_3 NH_4$ wurde zwischen flachen Spiralen von dünnem reinem Platindraht[1]) der Elektrolyse unterworfen. Ein Daniell-Element erzwang eben den Durchgang. In den Konstanten des Galvanometers besass es die elektromotorische Kraft 11197 = 1·1055 Volt. Zwei derselben wurden benutzt.

Die Tabelle giebt die Resultate der Messung

2 Daniell und die Lösung $N_3 NH_4$.

Eingeschalteter Widerstand S. E.	Ablenkung des Sinusgew.	Elektromotor. Kraft	Polarisationskraft
60000 + 4978·4	sin 9°·8	11762	— 2 × 11197 = — 10632 = — 1·0497 V.
10000 + „	sin 38°		
10000	sin 37° — sin 53°·1	12213	— 2 × 10970 = — 9727 = — 0·9605 V.
	1 Daniell allein:		
100000	sin 6°·4	11197	
20000	sin 33°·2		
10000 + 1992·8	sin 65°·8	10970	

Die Verbindung von N_3 mit NH_4 ist daher nur durch Zufuhr von Energie in ihre Ionen zerlegbar. Könnte N_3 in unverbundenem Zustande bestehen, so würde Wärmeentwicklung bei seiner Vereinigung mit H und $NH_3 Aq$ auftreten, welche wesentlich aus dem Zustandswechsel der beiden letztgenannten Substanzen stammt. Da die elektromotorische Kraft 1 Volt bei der Zersetzung eines Äquivalentgewichtes Salz in runder Zahl die Wärmegrösse 23 cal. giebt, so entspricht diese dem gefundenen Werte der Polarisation nahezu. Die Energiegrösse 54 cal., welche die Verbindung $N_3 NH_4$ beim Zerfall in ihre Elemente abgiebt, ist daher um 23 cal. kleiner, wie diejenige, welche zur Bildung

[1]) Über die Wahl dieser Elektroden handelt der nächste Paragraph.

von N_3 aus dem gewöhnlichen Stickstoff NN nötig würde. Diese Wärmegrösse von nahezu 77 cal. muss daher als lokale Temperaturerhöhung an der Anode, wo N_3 in den gewöhnlichen Stickstoff übergeht, frei werden, indem sie für die elektromotorische Kraft nicht benutzt wird. Durch folgenden einfachen Versuch liess sich diese Thatsache qualitativ erkennen. Aus $1/2$ mm dickem Platindraht wickelte ich zwei möglichst gleiche Spiralen, welche die gleichen cylindrischen Behälter von 2 kleinen, in $1/5{}^0$ geteilte und nur 40^0 umfassende Thermometer umgaben. Sie dienten als Elektroden der Lösung von N_3NH_4, welche in einer U-Röhre enthalten war, und befanden sich dicht unter der Oberfläche der Flüssigkeit in den beiden Schenkeln. Beim Durchgang des Stromes stieg das Thermometer der Anode, trotzdem dass sich hier das 3 fache Gasvolum entwickelte, in derselben Zeit weit schneller, als das der Kathode. So zeigte, um das Detail eines Versuches anzuführen, das Thermometer der Anode, welches anfangs, wie dasjenige der Kathode, auf 13^0 stand, nachdem der Strom 5 Minuten hindurchgegangen, $16{\cdot}8^0$, war also um $3{\cdot}8^0$ gestiegen, während das andere nur auf $14{\cdot}4^0$ gekommen, also nur um $1{\cdot}4^0$ wärmer geworden war.

Die Stickstoffverbindungen von Curtius verhalten sich demnach bezüglich der Wärmetönung wie die Cyansalze. Nach den Bestimmungen von J. Thomsen[1]) verlangt die Bildung von freiem Cyan aus den Elementen die Zufuhr von 65·7 cal.:

$$C_2 + N_2 + 65{\cdot}7 \text{ cal.} = C_2N_2,$$

während diejenige von Cyanwasserstoff nur eine solche von 27·48 cal. in Anspruch nimmt:

$$C_2 + N_2 + H_2 + 54{\cdot}96 \text{ cal.} = 2(CNH).$$

Daher erfolgt die Verbindung des Cyan mit Wasserstoff unter Wärmeentwicklung:

$$C_2N_2 + H_2 = 2(CNH) + 10{\cdot}74 \text{ cal.},$$

während die Bildung der Blausäure aus den Elementen wegen des Verhaltens des Cyans jene Zufuhr von Energie verlangt.

Cyanwasserstoff und Stickstoffwasserstoffsäure unterscheiden sich aber dadurch, dass C_2N_2 in freiem Zustand existieren kann, N_3N_3 aber nicht, sondern sogleich sich in $3.N_2$ unter Wärmeentwicklung verwandelt.

§ 2. Wenn man nach der Ohmschen Methode unter Benutzung kleiner Stromstärken und noch mehr, wenn man durch das Poggendorff-

[1]) Thermochem. Untersuchungen **2**, 387.

sche Kompensationsverfahren elektromotorische Kräfte messen will, so ist ein Umstand nicht ausser acht zu lassen, welcher grosse Fehler in den Bestimmungen veranlassen kann. Es ist die Okklusion der Gase, insbesondere des Wasserstoffs in den edlen Metallen, eine Thatsache, welche Graham bekanntlich zuerst 1867 festgestellt hat. Dieser okkludierte Wasserstoff genügt nämlich, um die geringen Mengen der Anionen, welche die schwachen Ströme abscheiden, zu binden und dadurch eine beträchtliche positive elektromotorische Kraft zu veranlassen.

Die Bestimmungen von Poggendorff und Raoult, welche vor der Entdeckung Grahams ausgeführt wurden, enthalten viele Zahlen, welche durch den Wasserstoffgehalt der benutzten Elektroden stark beeinflusst sind. Sie werden in der letzten Ausgabe des Lehrbuches von G. Wiedemann (B. I S. 699) ohne Bemerkung aufgeführt und im Sinne ihrer Autoren gedeutet.

So findet Poggendorff die elektromotorische Kraft der Kombination, welche aus den wässerigen Lösungen von kaustischem Kali und freier Schwefelsäure zwischen Platinblechen besteht, durch seine Kompensationsmethode gleich 0·53—0·475 Daniell. Raoult erhielt sogar für dieselbe, wenn Platin, Gold, Kohle als Elektroden dienten, 0·68 — 0·73 D. und glaubt, dass sie in Einklang mit der Wärmetönung bei der Neutralisation der Säure durch die Basis stehe[1]. Die Kombination fordert aber, wenn die Ionen an den Elektroden frei werden sollen, eine nicht unbeträchtliche Zufuhr von Energie, indem der Vorgang bei der Elektrolyse

$$O \mid K_2 Aq + SO_4 \mid H_2$$

den Wärmetönungen: — 164·560 + 195·850 — 68·357 cal. oder — 37·067 cal. entspricht. Sie wird daher nur dadurch eine positive elektromotorische Kraft zeigen, dass entweder das Anion, der Sauerstoff, oder das Kation, der Wasserstoff, nicht frei wird, sondern sich zu Wasser verbindet und die Wärmetönung 68·4 cal. hinzuliefert. Die Mehrzahl der positiven elektromotorischen Kräfte, welche Raoult in seiner Erstlingsarbeit[2] mitteilt, sind in gleicher Weise nur durch die okkludierten Gase in den benutzten Elektroden entstanden.

Wir kennen gegenwärtig kein Mittel, um die edlen Metalle, insbesondere Platin vollständig von ihren okkludierten Gasen zu befreien. Diese Erfahrung hatte ich schon früher bei meinen Studien über die Elektrizitätsleitung der Gase in den Geisslerschen Röhren gemacht, wo

---

[1] Ann. d. chim. et de phys. (4) **2**, 345. (1864.)
[2] l. c. und Wiedemann, Elektrizität **2**, 712.

die vom Glimmlicht erhitzte Kathode okkludierte Gase abgiebt und dadurch so störend die Messungen beeinflusst. Ich habe mich jetzt wieder davon überzeugt. Das dünnste Platinblech, welches ich mir verschaffen konnte, 0·006 mm dick, unterwarf ich als Anode in verdünnter Schwefelsäure starken Strömen 22 Stunden lang und erhitzte es dann in einer evakuierten Porzellanröhre bis zum starken Glühen. Dennoch hatte es seinen okkludierten Wasserstoff nicht vollständig verloren. Noch viel ungünstiger als Platin ist die leitende Kohle, welche grössere Mengen von Gasen hartnäckig festhält. Ich habe bei den unten folgenden Messungen als Anode das reine Platin (von Heraeus in Hanau) als dünnstes Blech oder Draht benutzt, nachdem es vorher in der angegebenen Weise behandelt, so viel als möglich von seinem okkludierten Wasserstoff befreit war.

Als Belege für meine Behauptung führe ich einige Messungen der elektromotorischen Kräfte an, welche die oben erwähnte Kombination verlangt. Die Lösungen von kaustischem Kali und von Schwefelsäure befanden sich in zwei Porzellantiegeln und enthielten als Elektroden die feinen als Spiralen gewickelten Platindrähte. Eine spezifisch leichtere Lösung von SO_4K_2 in einem Heberrohre, welches in so engen Öffnungen endigte, dass die Flüssigkeit durch Kapillarspannung am Auslaufen verhindert war, stellte die leitende Verbindung des Inhaltes der beiden Tiegel her. Die Kombination gab keine Ablenkung am Galvanometer von Siemens. Wurde nur ein Daniell so aufgenommen, dass der Strom von der Kalilösung durch den Heber zur Schwefelsäure floss, so waren an den Drähten Gasbläschen noch nicht erkennbar. Zu den Messungen benutzte ich 2 Daniell in demselben Sinne.

Tabelle 1.

2 Daniell und die Kombination $Pt \mid O_2H_2K_2,\ SO_4K_2,\ SO_4H_2 \mid Pt$.
$\longrightarrow$

Eingeschalteter Widerst. S. E.	Ableitung des Sinusgalvanom.	Elektromotor. Kraft	Gegenkraft der Kombination
60000 + 5975	sin 9°·6	11401	− 2 × 11197 = − 10993 = − 1·0854 V.
20000 + „	sin 23°·7		
		11483	− 2 × 11197 = − 10911 = − 1·0772 V.
10000 + „	sin 38°·2		
		11471	− 2 × 10970 = − 10467 = − 1·0334 V.
10000 + 996·6	sin 57°·7		

Wenn man stärkere Ströme benutzt, erscheint die Gegenkraft noch grösser. Das Universalgalvanometer von Siemens gestattet bekanntlich

die Messungen mit einer 10, 100, 1000 mal grössern Stromstärke auszuführen, indem eine entsprechende Abzweigung ermöglicht, nur $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{1000}$ des Gesamtstromes durch den Draht um die Magnetnadel fliessen zu lassen.

Ich habe einige Messungen mit einem 10 mal stärkern Strom gemacht und die Zahlen der Tabelle 2 erhalten.

Tabelle 2.

Eingeschalteter Widerst. S. E.	Ableitung des Sinusgalvanom.	Elektromotor. Kraft	Gegenkraft der Kombination
6971·6	sin 7°·4		
		1014·2	— 2162·2 = — 1152 = — 1·1374 V.
1993·2	sin 20°·5		
		929·8	— 2221·6 = — 1292 = — 1·2756 V.
996·6	sin 34°·1		
		884·9	— 2200 = — 1315 = — 1·2984 V.
498·5	sin 55°		
1 Daniell allein:			
9463·3	sin 6°·6		
		1081·1	
3482·4	sin 18°·4		
		1110·8	
1691·7	sin 40°		
		1100	
1194·1	sin 65°		

Der Einfluss der okkludierten Gase auf die elektromotorische Kraft macht sich am stärksten geltend, wenn man die Platinbleche schwarz platiniert anwendet. Es wurde ein frisch platiniertes Blech in zwei gleiche Streifen geschnitten und diese als Elektroden bei unserer Kombination benutzt. Dieselbe besass jetzt eine nicht unbeträchtliche positive elektromotorische Kraft, lenkte allein das Galvanometer stark ab. In der Tabelle 3 sind die Messungen nach der obigen Methode zusammengestellt.

Tabelle 3.

Plat. Platin | $O_2H_2K_2$, SO_4K_2, SO_4H_2 | plat. Platin.

Eingeschalteter Widerst. S. E.	Ableitung des Sinusgalvanom.	Elektromotorische Kraft
60000	sin 5°·5	
		5840 = 0·5766 V.
20000	sin 16°·2	
		5786 = 0·5713 V.
10000	sin 36°·6	
		5797 = 0·5723 V.
5975	sin 59°·4	

Beide Elektroden bedingen hier die positive elektromotorische Kraft: die platinierte Anode, indem sie okkludierten Wasserstoff sich verbinden lässt, die platinierte Kathode wahrscheinlich, indem sie die Vereinigung des austretenden Wasserstoffs mit dem Sauerstoff der in der Lösung enthaltenen Luft vermittelt. Die Nadel des Galvanometers geht nämlich sogleich sehr zurück, wenn man eines der platinierten Bleche mit dem dünnen Platindraht vertauscht.

Bestimmt man die elektromotorische Kraft der Kombination mit den beiden platinierten Elektroden unter Benutzung kleiner Widerstände am Galvanometer, welches nur $\frac{1}{10}$ des Gesamtstromes aufnimmt, so findet man viel kleinere Werte. Dieselben sind sehr inkonstant, nehmen fortwährend ab, wenn der Strom geschlossen bleibt; sie zeigen sich wieder grösser, wenn die Kette einige Zeit offen gewesen. Dieses Verhalten ist leicht zu deuten.

§ 3. Beim Austausch zweier Salze, dem gemeinsten Prozess der Chemie, gehen stets aus den beiden gegebenen Salzen zwei neue hervor. Die Elektrolyse gestattet diesen Vorgang gemäss der Auffassung Faraday's so zu richten, dass nur eine der beiden neuen Verbindungen entsteht und von der andern die beiden Teilbestandteile als freie Ionen auftreten. Die Kombination des vorigen Paragraphen ist im wesentlichen nichts anderes, als der so gerichtete Vorgang der Neutralisation der Schwefelsäure durch das kaustische Kali. Geben wir dem Strome der Daniell'schen Elemente, wie geschehen, die Richtung, dass das Platin in der Kalilösung Anode ist, so bildet sich neben den freien Bestandteilen der einen neuen Verbindung, welche hier das Wasser abgiebt, nämlich Hydroxyl und Wasserstoff, noch die damit äquivalente Menge des Salzes SO_4K_2:

$$\begin{array}{lllll} & OHK, & (\tfrac{1}{2}SO_4)K, & (\tfrac{1}{2}SO_4)H & \\ \rightarrow & OH, \quad K(\tfrac{1}{2}SO_4), & K(\tfrac{1}{2}SO_4), & H. & \end{array}$$

Geben wir dem Strom die entgegengesetzte Richtung, so erhalten wir nur die Teilbestandteile des neuen Salzes, hier $\frac{1}{2}(SO_4)K$, ohne dass die Neubildung des andern, hier OHH erfolgt:

$$\begin{array}{lllll} & KOH, & K(\tfrac{1}{2}SO_4), & H(\tfrac{1}{2}SO_4) & \\ \leftarrow & K, \quad OHK, & (\tfrac{1}{2}SO_4)H, & \tfrac{1}{2}SO_4. & \end{array}$$

Anstatt der freien Säure und Basis können wir zwei beliebige lösliche Salze substituieren, und erhalten analoge Verhältnisse. Ich bin auf dieselben aufmerksam geworden, als ich die Entwickelung des Wasserstoffs an der Platinkathode und die dadurch bedingte Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft zu vermeiden suchte.

Mit einer der interessantesten Kombinationen wollen wir beginnen, nämlich: ——→ $Pt \mid JK, NO_3 K, NO_3 Ag \mid Pt$. Die Lösungen der Salze $JK, NO_3 Ag$ befanden sich mit ihren Platinelektroden in zwei Porzellantiegeln und waren durch einen Heber mit der weniger dichten Lösung des Salpeters verbunden. Die Kombination ist elektromotorisch wirksam: werden die beiden, von okkludierten Gasen möglichst befreiten Platinelektroden durch einen Draht leitend verbunden, so besteht ein elektrischer Strom, welcher von der Lösung des Jodkaliums durch die des Salpeters zu derjenigen des Silbersalzes fliesst und an der Anode freies Jod, an der Kathode Silberkrystalle ausscheidet.

Ich habe die elektromotorische Kraft sowohl nach der Ohm'schen wie nach der Kompensationsmethode gemessen. Bei dem letztgenannten Verfahren wurde der Strom von zwei Akkumulatoren durch den Widerstand von 110000 S. E. geleitet. Dieser bestand aus zehn Drahtrollen, jede von 10000 S. E. und dem bekannten Siemens-Kasten, dessen Rollen zusammen 10000 S. E. bilden. Um jeden beliebigen Bruchteil des Widerstandes abzweigen zu können, ohne den Gesamtwiderstand und die Intensität des Stromes zu ändern, befand sich noch ein zweiter gleicher Siemens-Kasten in der Leitung, dessen Drahtrollen im Anfang durch Einsetzen der Metallstöpsel ausgeschaltet waren. Musste nun eine Drahtrolle im erstgenannten Kasten durch Einsetzen des Stöpsels aus der Leitung entfernt werden, so wurde die gleichwertige im zweiten durch Entfernung des Stöpsels hinzugefügt.

Ein empfindliches Galvanometer von Hartmann mit langem Draht, Spiegelablesung und einem stark gedämpften Siemensschen Glockenmagnet nahm den Zweigstrom auf. Denselben darf man beim Aufsuchen der Kompensation nicht in der Richtung vom Salze des Silbers durch die Lösungen zu demjenigen des Kaliums fliessen lassen. Denn der Wasserstoff, welcher dann am Platin frei wird, würde sich, wenn der Strom wieder die entgegengesetzte Richtung erhält, mit dem Jod verbinden und die elektromotorische Kraft zu gross ergeben. Man geht daher von einer kleinern Abzweigung, als zur Kompensation nötig ist, aus und lässt dieselbe so lange zunehmen, bis das Galvanometer nicht mehr abgelenkt wird. Ist ein Zweigstrom in der fehlerhaften Richtung vorgekommen, so wird derselbe dadurch unschädlich gemacht, dass man einen stärkern von der entgegengesetzten Richtung in der Kombination einige Augenblicke unterhält.

Die Zurückführung auf Volts liess sich leicht erzielen, indem man für ein Clark-Element, welches genau nach der Anweisung von Ray-

leigh[1]) hergestellt war, die Kompensation suchte. Ich hatte selbst drei Clark-Elemente zusammengesetzt, welche dieselbe Abzweigung verlangten. Aus den beiden so bestimmten Kompensationswiderständen und dem bekannten Volt-Werte der elektromotorischen Kraft des Clark-Elementes $1{\cdot}435\,\{1-0{\cdot}00077\,(t^0-15^0)\}\,V.$ ergab sich dann der Wert der zu messenden elektromotorischen Kraft in Volts.

Die Elektroden der Kombination waren feine, reine, von okkludiertem Wasserstoff möglichst befreite Platindrähte; die Kathode konnte auch, ohne dass eine Änderung in der Grösse der elektromotorischen Kraft eintrat, durch einen Draht von reinem Silber ersetzt werden. Die Elektroden waren in Glasröhrchen eingekittet, so dass nur die Enden herausragten. Die unteren als flache Spiralen gewundenen Enden lagen auf dem Boden der Porzellantiegel und blieben so stets mit den dichtesten Schichten derselben in Berührung.

Die Konzentration der Lösungen ist in der jetzt üblichen Weise durch die Zahl angegeben, welche ausdrückt, wie viel Gramm Äquivalente im Liter Wasser (1000 g) enthalten waren. Die Tabelle 1 vereinigt die Ergebnisse einer Anzahl Bestimmungen nach der Kompensationsmethode.

Tabelle 1.

$Pt \mid JK,\ NO_3K,\ NO_3Ag \mid Ag.$

Nr.	Konzentration	Temperatur	Elektrom. Kraft in Volts
1.	6·878	15°·8	0·4429
2.	1·0741	16°·2	0·375
3.	0·2186	15°·5	0·3171
4.	0·04	16°·5	0·2199

Aus den Zahlen der Tabelle ergiebt sich, dass die Grösse der elektromotorischen Kraft von dem Salzgehalt der Lösungen des JK u. $NO_3\,Ag$ abhängig ist. Keinen Einfluss auf dieselbe übt die Konzentration der Heberflüssigkeit, der Lösung von $NO_3\,K$ aus. Hiervon überzeugte ich mich bei Nr. 1, indem ich dieselben Lösungen in den Tiegeln durch Lösungen von Kalisalpeter verband, deren Konzentrationen wie 1:5:10 sich verhielten. Selbstverständlich dürfen bei dieser Probe die Elektroden nicht mit den Schichten der Oberfläche, welche Abänderungen in der Konzentration erfahren, in Berührung kommen, und eben deshalb waren denselben die oben beschriebene Lage und Einrichtung gegeben.

[1]) Phil. Transact. V. 176, P. II, S. 781 (1885).

Die elektromotorische Kraft würde ohne Zweifel dieselbe bleiben, wenn der Heber nicht benutzt und die Lösungen von JK und NO_3Ag sich direkt berührten. Bei dieser Anordnung stellt sich aber sehr störend der Niederschlag von NO_3Ag ein. Wenn die beiden Lösungen JK und NO_3Ag nicht gleichviele Äquivalente enthalten, so besteht die Unabhängigkeit der Grösse der elektromotorischen Kraft von der Konzentration der Heberflüssigkeit nicht.

Der Salzgehalt der Lösungen Nr. 3 war demjenigen am nächsten, den J. Thomsen bei der Bestimmung der Wärmeentwicklung wählte, welche die Entstehung des Niederschlages von JAg aus unsern beiden Salzen begleitet. Er nahm für die Lösung JK die Konzentration 0.277 und für die Lösung NO_3Ag die Hälfte (0·1385)[1].

Wenn man die elektromotorischen Kräfte unserer Kombination nach der Ohmschen Methode bestimmt, so findet man die Grösse derselben etwas mit der Stärke der benutzten Ströme verschieden; sie nehmen ab, wenn letztere wachsen. Der Wert, den man bei Benutzung der grössten Widerstände erhält, kommt demjenigen der Kompensationsmethode am nächsten. Diese Unterschiede sind durch die grösseren Veränderungen in der Konzentration, welche die Lösungen an den Elektroden bei den stärkeren Strömen erfahren, bedingt.

Die Tabelle 2 giebt einige Messungen nach der Ohmschen Methode für die Konzentration 2·606 der Lösungen.

Tabelle 2.

Eingeschalteter Widerstand S. E.	Ableitung des Sinusgalvanom. ungeschwächt	Elektrom. Kraft
30000	sin 7°·4	4013 = 0·3962 V.
14979	sin 14°·4	3905 = 0·3855
7968	sin 26°·7	3909 = 0·3859
4978	sin 43°·2	3749 = 0·3701
3687	sin 63°·6	
	auf $^1/_{10}$ geschwächt	
3986	sin 4°·8	370·5 = 0·3658 V.
698	sin 19°·8	363 = 0·3584
199·3	sin 39°·3	349·7 = 0·3453
30	sin 65°·8	

[1]) Thermochem. Untersuch. **3**, 378.

Es ist nicht schwer, die Quelle, aus welcher der Strom unserer Kombination seine Energie erhält, zu erkennen. Bei dem Durchgang desselben entstehen aus den gegebenen Verbindungen

$\rightarrow$ Nr. 1: JK, NO_3K, NO_3Ag

diejenigen von Nr 2: J, NO_3K, NO_3K, Ag

oder wenn wir von der Heberflüssigkeit absehen, erhalten wir durch den Strom $\rightarrow$ aus Nr. 1: JK, NO_3Ag

Nr. 2: J, NO_3K, Ag.

Auf jedes Äquivalent freien Jods und Silbers vermehrt sich also der Gehalt an NO_3K um ein Äquivalent, oder neben jedem zersetzten Äquivalent von JK und NO_3K bildet sich ein Äquivalent NO_3K. Nach den Bestimmungen von J. Thomsen[1]) ist aber:

$$J_2K_2Aq = J_2 + K_2 - 150\cdot040 \text{ cal.}$$

$$(NO_3)_2Ag_2Aq = N_2O_5Aq + O + Ag_2 - 16\cdot780 \text{ cal.}$$

$$(NO_3)_2K_2Aq = N_2O_5Aq + O + K_2 - 192\cdot100 \text{ cal.}$$

Wenn wir daher die zwei ersten Gleichungen addieren und von der Summe die dritte abziehen, so folgt:

$$(J_2K_2Aq + [NO_3]_2Ag_2Aq) - (NO_3)_2K_2Aq = J_2 + Ag_2 + 25.280 \text{ cal.}$$

oder

$$(NO_3)_2K_2Aq + J_2 + Ag_2 + 25\cdot280 \text{ cal} = J_2K_2Aq + (NO_3)_2Ag_2Aq$$

Die Energie von Nr. 2 ist also um $\frac{25\cdot280}{2}$ cal. kleiner, wie die ursprünglich gegebene von Nr. 1, und dieser Energie-Unterschied steht dem gewonnenen Strome zur Verfügung.

Nach den Bestimmungen von F. Kohlrausch und Rayleigh zerlegt der Strom von 1 Ampère in der Sekunde 0·0011181 g Ag; erfolgt dies bei der elektromotorischen Kraft 1 Volt, so beträgt die entwickelte Wärme: $10^7 \text{ cm}^2 \text{ g sec}^{-2} = \frac{1}{4\cdot2}$ cal. Die Zerlegung des Äquivalentgewichtes giebt demnach bei der Kraft 1 Volt die Wärmeentwicklung:

$$\frac{107\cdot94}{0\cdot0011181} \cdot \frac{1}{4\cdot2} \text{ cal.} = 22\cdot985 \text{ cal.}$$

Der Zerlegung des doppelten Äquivalentgewichtes oder Molekulargewichtes entsprechen 45·970 cal.

Für die elektromotorische Kraft 0·4429 V, welche wir in Tabelle 1, bei der konzentriertesten der benutzten Lösungen Nr. 1 fanden, erhal-

[1]) Thermochem. Untersuch. **3**, 509 u. 518.

ten wir also als Wärmetönung für das doppelte Äquivalentgewicht: 0·4429 · 45·970 = 20.332 cal. und für Nr. 3: 14·577 cal.; sie bleiben nicht unbeträchtlich unter derjenigen, welche zur Verfügung steht: 25·280 cal. In der neuesten Zeit hat aber Petersen[1]) im Laboratorium von J. Thomsen, als er bei der Fällung der Silbersalze Eisenvitriol benutzte, eine weit grössere Wärmeentwickelung gefunden, als Thomsen, welcher hierzu früher feinzerteiltes Kupfer verwendet hatte. Anstatt der Zahl 5·900 cal., die letzterer für die Wärmetönung von Ag_2O erhielt, bekam ersterer 12·470 cal. Dadurch wird die Wärmetönung für den Silbersalpeter und alle Silbersalze um 6·570 cal. grösser, als die von Thomsen angegebenen Zahlen. Die dem Strom zur Verfügung stehende Energie sinkt auf 18·710 cal. und ist kleiner, als diejenige, welche der elektromotorischen Kraft der konzentriertesten Lösung entspricht.

Da der Strom in unserer Kombination Jod und Silber aus den gegebenen Verbindungen in den freien Zustand überführt, und für die Zerlegung eines Äquivalentgewichtes Jodsilber nach Thomsen 13·800 cal. verbraucht werden, da ferner ausser diesem Vorgange nur noch als einzige Veränderung die Bildung eines Äquivalentes NO_3K aus den Ionen NO_3 und K bleibt, so scheint der Schluss unvermeidlich, dass aus dem letztgenannten Prozess die Energie herrühren muss, welcher der Strom seine elektromotorische Kraft verdankt. Ist dies aber der Fall, so können in den Lösungen unserer Salze die Ionen nicht unverbunden und „elektrolytisch dissociiert", nach Arrhenius, sich befinden. Die beiden wichtigsten Thatsachen, welche die thermochemischen Untersuchungen bis jetzt festgestellt haben, sind bekanntlich die Erfahrungen, dass bei der Neutralisation vieler gelösten Säuren durch die starken Basen dieselbe Wärmemenge für das Äquivalentgewicht frei wird, wie verschieden auch die chemischen Zusammensetzungen sind, und dass der Austausch zweier gelösten Salze, wenn die neuen Salze nicht aus der Lösung ausscheiden, ohne Wärmeentwickelung erfolgt. Die einfache Erklärung, welche der schwedische Forscher aus seiner Hypothese hierfür erhält, würde unhaltbar und die alte Auffassung über die Beschaffenheit der gelösten Salze scheint allein berechtigt zu sein.

Ich gestehe, dass ich anfangs den obigen Schluss für richtig gehalten und deshalb diese Verhältnisse verfolgt habe. Er ist jedoch entschieden falsch. J. Thomsen[2]) hat bereits hervorgehoben, dass die Wärmeentwickelung, welche den Salzaustausch jedesmal begleitet, wenn

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 616.

[2]) Thermochem. Untersuch. 1, 448.

eine der neuentstehenden Verbindungen unlöslich und als Niederschlag auftritt, wahrscheinlich nichts anderes ist, als die Präzipitationswärme, oder die Wärme, welche der Niederschlag zur Lösung gebrauchen würde, wenn diese möglich wäre. Er konnte bei Salzen, wie $Tl\,Cl$, $Pb\,Cl_2$, $Pb\,Br_2$, welche eine noch genügende Löslichkeit in Wasser besitzen, den direkten Beweis hierfür im Kalorimeter erbringen. Nun begleitet nach seinen Bestimmungen die Fällung eines Äquivalentes Jodsilber beim Zusammenkommen der Lösungen von JK und NO_3K die Entwickelung von 26·440 cal.[1]) und ist beträchtlich grösser wie diejenige, welche bei der Bildung des festen Jodsilbers aus Jod und Silber entsteht (13·800 cal.). Die Energie, aus welcher die elektromotorische Kraft unserer Kombination entspringt, ist also diejenige, welche Jod und Silber in der Lösung mehr besitzen, wie im freien Zustande d. i. 26·440 — 13·800 = 12·640 cal. Unsere Kombination verhält sich daher in Bezug auf den Ursprung ihrer Energie gerade entgegengesetzt, wie die gewöhnlich benutzten galvanischen Kombinationen. Bei letztern entspringt die elektromotorische Kraft bekanntlich aus der Energie, welche die Elemente abgeben, indem sie aus dem freien Zustand in denjenigen der Verbindung übergehen. Hier entsteht sie, indem die Elemente Jod und Silber den Zustand in der Lösung mit dem freien vertauschen. Die scholastische Theorie der elektrischen Fluida, welche so seltsam in der heutigen Physik mit den siegreichen Faradayschen Ideen kontrastiert, deutet die Energie, welche für die Ausscheidung der Ionen verbraucht wird, als die Arbeit, welche zur Neutralisation ihrer elektrischen Atmosphären verbraucht wird. Bei unserer Kombination würde dieser nämliche Vorgang, nämlich die Neutralisation der elektrischen Atmosphären der Ionen Jod und Silber, Arbeit liefern.

Anstatt Jodkalium kann in unserer Kombination ohne wesentliche Änderung jedes andere lösliche und elektrolytisch leitende Jodmetall substituiert werden. Wird das Jod aber mit Brom vertauscht, so ist die Kombination nicht mehr elektromotorisch wirksam. Bei $Br\,Ag$ ist nach Thomsen die Präzipitationswärme für das Äquivalgewicht (20·400 cal.) kleiner, wie die Verbindungswärme (22·700 cal.). Nach Petersen würde letztere 25·985 cal. betragen.

Die Kombination $Pt \mid Br\,K\,(4{\cdot}62),\ NO_3K,\ NO_3Ag \mid Ag$ gab mir am Galvanometer keine Ablenkung. Ein Daniellsches Element wurde damit so verbunden, dass der Strom in den Lösungen von $Br\,K$ zu NO_3Ag floss. Das Sinusgalvanometer ergab nun folgende Ablesungen:

[1]) Thermochem. Untersuch. 3, 379.

Tabelle 3.

$\longrightarrow$

Pt | *BrK* (4·62), NO_3K, NO_3Ag | *Ag* (Temp. 16.2°) und 1 Daniell.

Eingeschalteter Widerstand S. E.	Ablenkung des Sinusgalvanom.	Elektromotor. Kraft
80000 + 9661·5	sin 6°·2	9799·5
10000 + „	sin 28°·2	
9661·5	sin 67°·2	9695
Daniell allein:		
80000 + 9661·5	sin 7°·5	11333
10000 + 9661·5	sin 33°·7	
10000 + 1993·2	sin 67°·8	11033

Demnach weckt der Durchgang des Stromes durch diese Kombination die Gegenkraft

9799·5 — 11333 = — 1533·5 = — 0·1480 V. entsprechend 3·402 cal. und
9695 — 11033 = — 1338 = — 0·1291 V. „ 2·967 „

Noch ungünstiger als *BrK* ist *ClK*, da die Präzipitationswärme des Äquivalentgewichtes *ClAg* bloss 15·850 cal., die Verbindungswärme dagegen 29·380 cal. oder nach Petersen 32·665 cal. beträgt, demnach

15·850 — 29·380 = — 13·530 cal. (nach Petersen — 16·815 cal.).

Der Strom, welchen ein Daniell in der Richtung von *ClK* durch die Lösungen zum NO_3Ag erzeugte, gab folgende Ablenkungen:

Tabelle 4.

$\longrightarrow$

Pt | *ClK* (3), NO_3K, NO_3Ag | *Ag* und 1 Daniell (Temp. 17°).

Eingeschalteter Widerstand S. E.	Ablenkung des Sinusgalvanom.	Elektromotor. Kraft
80000 + 9961·5	sin 3°·6	5747·2
9961·5	sin 29°·9	
4978·4	sin 66°	5467·4
Daniell allein:		
80000 + 9961·5	sin 7°·2	11316
10000 + 9961·5	sin 33°·9	
10000 + 1993·2	sin 68°·2	11130

Daher ist die Gegenkraft

5747 — 11316 = — 5569 = — 0·5383 V. = 12·373 cal.
und 5467·4 — 11130 = — 5662·6 = — 0·5474 V. = 12·582 cal.

Wenn wir in der aktiven Kombination mit JK die Anode von Platin durch einen Silberdraht ersetzen, während die Kathode ebenfalls von Silber ist, so erhalten wir eine elektromotorische Kraft, welche bei den konzentrierten Lösungen diejenige des Daniell übertrifft, obgleich die Elektroden aus demselben Metall bestehen. Das Kompensationsverfahren ergab:

Tabelle 5.

$\rightarrow$

$Ag \mid JK, NO_3K, NO_3Ag \mid Ag.$

Nr.	Konzentration	Elektrom. Kraft	Temp.
1.	6·878	1·1814 V.	17°
2.	1·0741	0·9468 V.	16°

Die Wärmetönung, welche der elektromotorischen Kraft 1·1814 V. entspricht, ist 27·154 cal. für das Äquivalentgewicht, während die Bestimmungen von Thomsen: 13·800 + 12·640 = 26·440 cal. ergeben. Die Benutzung der Zahl von Petersen ändert hier den Wert nicht. Die Wärmetönung, welche die Verbindung von JAg mit JK und die Lösung des Doppelsalzes begleitet, musste unberücksichtigt bleiben. Thomsen hat sie nicht bestimmt und nach Berthelot[1]) ist sie klein. Es werden sich die beiden letztgenannten Vorgänge, welche mit positiver und negativer Wärmetönung verbunden sind, nahezu kompensieren.

Bleiben beide Elektroden von Silber, so sind die Kombinationen, welche durch Vertauschung des Jods gegen Brom und Chlor erhalten werden, ebenfalls aktiv. Die elektromotorischen Kräfte nehmen in der Reihenfolge: J, Br, Cl ab.

Die Werte, welche die Kompensationsmethode lieferte, sind mit denjenigen der vorigen Kombination in der Tabelle 6 zusammengestellt:

Tabelle 6.

Kombination $\rightarrow$	Temp.	Elektrom. Kraft	Für 2 Äquivalente: Entsprech. Wärme	Für 2 Äquivalente: Wärme nach Thomsen
$Ag \mid JK$ (6·878), NO_3K, NO_3Ag (6·878) $\mid Ag$	17°	1·1814 V.	54·308	52·880 (für beide)
$Ag \mid$ „ (1·0741), „ „ (1·0741) $\mid Ag$	16°	0·9468 V.	43·524	
$Ag \mid BrK$ (2·8913), „ „ (2·8913) $\mid Ag$	17°·2	0·8037 V.	36·946	40·260
$Ag \mid ClK$ (2·8913), „ „ (2·8913) $\mid Ag$	17°·8	0·6826 V.	31·380	31·740

[1]) Ann. de ch. et de phys. S. 5, V. 29, S. 277.

Unsere drei Kombinationen bleiben noch aktiv, wenn die Lösung von NO_3Ag mit der Silberelektrode durch diejenige eines Kupfersalzes mit Kupfer ersetzt werden. Hier hat das Silber, welches sich im Kaliumsalz befindet, die Stellung, welche es gewöhnlich in der Spannungsreihe gegen Kupfer einnimmt, vertauscht: es erscheint elektropositiv gegen letzteres.

Die Tabelle 7 vereinigt die durch die Kompensationsmethode gefundenen Werte der elektromotorischen Kräfte:

Tabelle 7.

Kombination →	Temp.	Elektrom. Kraft	Für 2 Äquivalente		
			Entsprech. Wärme	Wärme nach Thomsen	Wärme nach Petersen
$Ag \mid JK$ (6·878), $\frac{SO_4}{2}K$, $^1/_2(SO_4Cu)$ (kz. Lös.) $\mid Cu$	16°·7	0·666 V.	30·644	17·450	24.020
$Ag \mid$ „ (1·074), „ „ (1·074) $\mid Cu$	17°	0·4843	22·262		
$Ag \mid BrK$ (2·8913), „ „ (2·8913) $\mid Cu$	17°·1	0·3455	15·882	4·830	11·400
$Ag \mid ClK$ (2·8913), „ „ (2·8913) $\mid Cu$	17°·5	0·2626	12·063	— 3·690	2·880

Das Silber in der Lösung von JK bleibt auch noch elektropositiv gegen die Metalle Thallium und Blei in ihren Salzen. Erst wenn Kadmium und noch mehr, wenn Zink mit seinem Salze genommen wird, kehrt sich die Richtung des Stromes um.

Tabelle 8.

Kombination →	Temp.	Elektrom. Kraft	Für 2 Äquivalente		
			Entsprech. Wärme	Wärme nach Thomsen	Wärme nach Petersen
$Ag \mid JK$ (2·417), NO_3K, $NO_3\frac{Pb}{2}$ (2·417) $\mid Pb$	16°·7	0·0676 v.	3·109	1·590	8·160

Bei der Berechnung der Wärme nach den Bestimmungen von Thomsen musste überall die Wärmetönung, welche bei der Verbindung des Silberhaloidsalzes mit dem Haloidsalz des Kalium und bei der Lösung dieses Doppelsalzes entsteht, aus dem oben angegebenen Grunde unberücksichtigt bleiben. Der Unterschied zwischen der der elektromotorischen Kraft entsprechenden Wärmetönung und der berechneten wird hierdurch zum Teil bedingt sein.

Obige Tabellen, sowie diejenigen der nächsten Paragraphen zeigen recht deutlich, dass der Kontakt der Metalle ohne allen Einfluss auf

die elektromotorische Kraft der galvanischen Ketten ist. Die Elektrizitätserregung, welche Volta demselben zuschrieb und am Elektrometer nachwies, ist in der geschlossenen Kette ohne Wirkung und kann nur von dem oxydierenden Einfluss des Sauerstoffes der Luft, welche auf die beiden kombinierten Metalle verschieden stark ist, herrühren.

Die Grösse der elektromotorischen Kraft aller dieser Kombinationen und ebenso derjenigen in den nächsten Paragraphen ist von der Konzentration der Lösungen abhängig und nimmt mit der Abnahme letzterer mehr oder weniger rasch ab. Um die Gesetzmässigkeit, welche hier besteht, zu ergründen, ist eine grössere Zahl von Bestimmungen mit verschiedenen Konzentrationen nötig. Ich habe mich dieser Mühe nicht unterzogen, da die Untersuchung in dieser Hinsicht erst Erfolge verspricht, wenn auch die Wärmetönungen, welche denselben Niederschlag in verschieden konzentrierten Lösungen begleiten, festgestellt sind.

§ 4. Die löslichen, elektrolytisch leitenden Jodmetalle sind nicht die einzigen Salze, welche mit Silbersalpeter zwischen Platinelektroden aktive galvanische Kombinationen abgeben. Die Lösungen der Schwefelmetalle eignen sich hierzu noch besser, da sie noch grössere elektromotorische Kräfte liefern.

Zu den Messungen habe ich die durch Sättigung einer Lösung von kaustischem Kali mit Schwefelwasserstoff hergestellte Flüssigkeit, welche SHK enthält, benutzt. Das Schwefelkalium, welches man durch Reduktion von SO_4K_2 mittelst Kohle in starker Glühhitze bekommt, ist ebenfalls geeignet. Ich habe das erstgenannte Präparat vorgezogen, weil J. Thomsen damit die Wärmeentwicklungen, welche die Niederschläge der unlöslichen Schwefelmetalle begleiten, bestimmt hat[1]). Die Kompensationsmethode ergab die folgenden Resultate:

Tabelle 1.

Kombination →	Temp.	Elektrom. Kraft	Für 2 Äquivalente		
			Entsprech. Wärme	Wärme nach Thomsen	Wärme nach Petersen
Pt SHK (2·772), NO_3K, NO_3Ag (2·772) Pt	17°	1·1943v.	54·903	62·020	55·450

Der Ursprung der Energie in dieser Kombination ist der nämliche, wie bei derjenigen mit Jodkalium. Werden die Platinelektroden leitend verbunden, so scheiden sich Schwefel an der Anode, der sich mit SHK

[1]) Thermochem. Untersuch. **3**, 447.

vereinigt und gelöst bleibt, Silber an der Kathode ab, während der Gehalt an NO_3K sich um ein Äquivalent vermehrt. Die Energie, welche den Produkten der Elektrolyse: $(NO_3)_2K_2 + S + Ag_2$ zukommt, ist nach den Bestimmungen Thomsens um 62·020 cal., und wenn wir die Zahl von Petersen für die Silbersalze benutzen, um 55·450 cal. kleiner, wie die anfänglich vorhandene. Hierbei ist die Wärmetönung bei der Verbindung des Schwefels mit SHK in der Lösung vernachlässigt. Nach den Messungen von Sabatier im Laboratorium von Berthelot[1]) ist dieselbe klein.

Die weit grössere elektromotorische Kraft wird also dadurch bedingt, dass die Wärmetönung von S, K_2, Aq bloss 113·300 cal. beträgt, während diejenige von J_2, K_2, Aq 150·040 cal. ist.

Die eingehenden Erörterungen des vorigen Paragraphen über die Art, wie die Quelle der Energie bei der Kombination mit JK aufzufassen ist, sind auf den jetzigen Fall ohne Änderung zu übertragen und brauchen daher hier nicht wiederholt zu werden.

Unsere Kombination mit den Platinelektroden bleibt noch aktiv, wenn wir die Lösung des Silbersalzes gegen diejenigen eines Kupfer, Thallium, Bleisalzes vertauschen. Sind die Metalle dieser Salze als Elektroden benutzt, so erscheint das Platin in Schwefelkalium elektropositiv gegen dieselben.

Erst bei Verwendung eines Kadmiumsalzes hört die Aktivität auf. Die Kombination mit JK verliert dieselbe bei Benutzung von Elektroden aus Platin schon, wenn das Silbersalz durch ein Kupfersalz ersetzt wird.

In Tabelle 2 sind meine Messungen zusammengestellt:

Tabelle 2.

Kombination →	Temp.	Elektrom. Kraft	Für 2 Äquivalente	
			Entsprech. Wärme	Wärme nach Thomsen
Pt | SHK (2·772), $\frac{SO_4}{2}K$, $\frac{1}{2}(SO_4Cu)$ (·772) | Cu	16°·5	0·6961 V.	32·000	26·590
Pt | SHK (2·772), NO_3K, $NO_3\frac{Pb}{2}$ (2·772) | Pb	17°	0·2197 V.	10·100	10·730

Es hat hier kein Interesse, die Platinelektrode in der Lösung von SHK mit anderen Metallen zu vertauschen, da letztere mit dem Schwefel sich verbinden und einen unlöslichen Überzug annehmen. Ist das ent-

[1]) Ann. d. ch. et de phys. S. 5, V. 22, S. 5—98.

standene Schwefelmetall metallisch leitend, so bleiben die Verhältnisse ungeändert. Ist es nicht leitend, so nimmt der Strom stetig ab.

Schon früh, in dem zweiten und dritten Decennium unseres Jahrhunderts, hat der ältere C. Becquerel bei seinen zahllosen Versuchen aktive Kombinationen unseres Paragraphen gefunden, also zu einer Zeit, wo thermochemische Untersuchungen noch fehlten und die Deutung unmöglich war. Neuerdings sind einige Fälle von Braun [1]) beachtet worden.

§ 5. Nach den Bestimmungen von Thomsen [2]) beträgt die Wärmetönung von K_2, Cy_2, Aq: 124·680 cal., liegt also zwischen der des $S, K_2, Aq = 113·300$ cal. und der des $J_2, K_2, Aq = 150·040$ cal. Man muss daher erwarten, dass die Lösung des Cyankaliums mit derjenigen des Silbersalzes zwischen Platinelektroden eine aktive Kombination gebe, deren elektromotorische Kraft zwischen denen der beiden behandelten liegt.

Zu meiner Überraschung war dies nicht der Fall. Wird Platin möglichst von okkludiertem Wasserstoff befreit benutzt, so lenkt die Kombination:

$$\longrightarrow Pt \mid CyK,\ NO_3K,\ NO_3Ag \mid Pt$$

das Galvanometer nicht ab. Der Durchgang des Stromes in der Richtung des Pfeiles erzeugt eine Gegenkraft, welche mit der Intensität wächst. Die Tab. 1 giebt die Messungen nach der Ohmschen Methode.

Tabelle 1.

$$\rightarrow$$

$Pt \mid CyK$ (2·772), NO_3K, NO_3Ag (2·772) $\mid Ag$ und 1 Daniell (Temp. 16·9°).

Eingeschalteter Widerstand S. E.	Ablenkung des Sinusgalvanom.	Elektromotor. Kraft	Gegenkraft
100000	sin 6°.2	11492 — 12017	= — 515 = — 0·0508 V.
20000	sin 25°·8		
10000	sin 53°·8	9448 — 11281	= — 1833 = — 0·1809 V.
Galvanom. auf 1/10 geschwächt			
6971·2	sin 4°·6	669·2 — 1153·5	
996·6	sin 16°·4		= — 484·3 = — 0·4779 V.
0	sin 50°·3	444·5 — 1119·6	= — 675·1 = — 0·6662 V.

[1]) Wied. Ann. **44**, 501.

[2]) Thermochem. Untersuch. **3**, 512.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Eingeschalteter Widerstand S. E.	Ablenkung des Sinusgalvanom.	Elektromotor. Kraft	Gegenkraft
	Daniell allein:		
	Galvanom. ungeschwächt:		
100000	sin $6^{\circ}.8$	12017	
20000	sin 34°	11281	
10000 + 1992·8	sin 68°		
	Galvanom. auf $^1/_{10}$ geschwächt:		
8964·4	sin $7^{\circ}.3$	1153·5	
1992·8	sin $33^{\circ}.2$	1119·6	
1195·9	sin $63^{\circ}.8$		
	Dieselbe Kombination und 2 Daniell:		
	Galvanom. auf $^1/_{10}$ geschwächt:		
9861·5	sin $9^{\circ}.3$	1742·5 — 2234·7	= — 492·2 = — 0·4857 V.
3986	sin $20^{\circ}.8$	1623·3 — 2242·7	= — 619·4 = — 0·6113 V
1495·1	sin $51^{\circ}.3$		
	Galvanom. auf $^1/_{100}$ geschwächt:		
1893·8	sin $3^{\circ}.8$	157·58 — 238·07	= — 80·49 = — 0·7943 V
0	sin 19°		
	2 Daniell allein:		
	Galvanom. auf $^1/_{10}$ geschwächt:		
20000	sin $6^{\circ}.4$	2234·7	
4978·4	sin $26^{\circ}.4$	2242·7	
2491·3	sin $61^{\circ}.3$		
	Galvanom. auf $^1/_{100}$ geschwächt:		
4978·4	sin $2^{\circ}.7$	238·07	
498·5	sin $24^{\circ}.5$	221·67	
199·2	sin $70^{\circ}.3$		

Wenn das edle Metall, welches im Cyankalium sich befindet, Wasserstoff okkludiert enthält, wenn es schwarzplatiniertes Platin, Palladium oder Kohle ist, so wird die Kombination aktiv. Dieselbe ist sehr geeignet, um geringe Spuren von okkludiertem Wasserstoff zu erkennen. So erzeugte, um ein Beispiel anzuführen, ein neuer ungebrauchter Draht von Palladium, etwa $\frac{1}{2}$ mm dick, die hohe elektromotorische Kraft der Tabelle 2.

Tabelle 2.

→

Pallad. | CyK, NO_3K, NO_3Ag | Pt.

Eingeschalteter Widerstand S. E.	Ablenkung des Sinusgalvanom.	Elektromotor. Kraft
100000	sin 7°·6	
40000	sin 18°·6	13683 = 1·3506 V.
20000	sin 37°·6	13439 = 1·3265 V.
10000 + 2989	sin 65°	13091 = 1·2921 V.

Als jedoch das Galvanometer, auf $^1/_{10}$ geschwächt, benutzt und ein Widerstand von nur 600 S. E. eingeschaltet wurde, ging die Nadel zuerst über 66° hinaus und dann bis 7° zurück. Der starke Strom hatte den Vorrat von Wasserstoff an der Oberfläche verbraucht, so dass die Kombination jetzt auch mit dem Widerstand 10000 S. E. am ungeschwächten Galvanometer eine Ablenkung von nur 12° ergab. Der Draht wurde abgewischt und in der Flamme eines Bunsen-Brenners einige Zeit glühend erhalten. Wurde er nach dem Erkalten wieder in der Kombination benutzt, so entstand bei Einschaltung von 12000 S. E. ein Strom, der die Ablenkung sin 59° am ungeschwächten Galvanometer erzeugte. Als letzteres auf $^1/_{10}$ geschwächt war und kleine Widerstände eingeschaltet wurden, wiederholte sich das oben geschilderte Verhalten.

Der Strom scheidet aus der Lösung des CyK an der Platinelektrode das Cyan nicht gasförmig aus, sondern in dem isomeren Zustande, welcher Paracyan genannt wird. Ich habe bei den stärksten Strömen nie ein Gasbläschen an der Anode bemerkt. Die Flüssigkeit, welche sie umgiebt, färbt sich gelbbraun und wird um so dunkler, je mehr die Menge des Paracyan zunimmt. Aus dieser scheinbaren Lösung setzt sich allmählich von selbst alles Paracyan in schwarzen amorphen Flocken ab, die nun ganz unlöslich in Wasser sind. Man erhält also hier alles Cyan als Paracyan und hat in der Elektrolyse das vorteilhafteste Verfahren zu seiner Darstellung, da bekanntlich die chemischen Methoden, welche im Erhitzen von Cyanquecksilber und Cyansilber bestehen, nur einen kleinen Bruchteil des Cyans als Paracyan, den grössten Teil als Gas liefern. Man sollte vermuten, dass die hohe Temperatur, bei welcher diese Zersetzung erst erfolgt, die Entwicklung des gasförmigen Cyans bedinge. Dies ist aber nicht so. Denn es giebt ein chemisches Verfahren, welches das Cyan nur gasförmig, kein Paracyan liefert und bei gewöhnlicher Temperatur verläuft. Wenn man nämlich ein aufgelöstes

Kupferoxydsalz, wie SO_4Cu, mit der Lösung von CyK zusammenbringt, so fällt unlösliches Kupfercyanür nieder, und die Hälfte des Cyans entwickelt sich als Gas, da Kupfercyanid nicht besteht.

Bei der Zersetzung des CyK durch den Strom entsteht also ein ganz anderer Zustand des Cyan, als derjenige, von welchem Thomsen bei seinen Wärmebestimmungen der Cyanmetalle ausgegangen ist, und daher kann es nicht befremden, dass die elektromotorische Kraft gar nicht der Wärmetönung entspricht.

Aber dass dieselbe in obigem Sinne abweicht, muss doch sehr auffallen. Denn das Paracyan ist eine polymere Modifikation des Cyan. Wenn wir eine Methode besässen, um das freie Cyangas in Paracyan zu verwandeln, so würde ohne Zweifel dieser Übergang unter nicht unbeträchtlicher Wärmeentwicklung erfolgen. Die Energie des Paracyan ist sicher kleiner, wie diejenige des gasförmigen Cyans. Da nun der Strom den Zustand mit kleinerer Energie herstellt, so sollte man erwarten, dass die elektromotorische Kraft unserer Kombination grösser wie diejenige sei, welche der Wärmetönung entspricht. Diese beträgt aber 1·1016 V. oder 0·9587 V., je nachdem man für die Wärmetönung von NO_3Ag die Zahl von Thomsen oder von Petersen benutzt.

Es müssen also an der Anode Vorgänge stattfinden, von welchen wir uns beim heutigen Zustand der Wissenschaft keine Rechenschaft geben können. Ich habe mich überzeugt, dass bei der Elektrolyse des CyK an der Platinanode eine sehr bedeutende lokale Temperaturerhöhung stattfindet. Zu dem Ende dienten mir die früher schon für diesen Zweck benutzten Platindrahtspiralen, welche die cylindrischen Behälter der kleinen Thermometer umgaben, als Elektroden. Die Lösung des CyK befand sich wieder in einer U-Röhre. Der Strom von 3 Akkumulatoren brachte in 10 Minuten das Thermometer der Anode von 11°·6 auf 29°, steigerte also die Temperatur um 17°·4, während er das Thermometer der Kathode von 11°·6 auf 15°·4 oder nur um 3°·8 in derselben Zeit erwärmte.

Da der Stickstoffkomplex N_3 mit Silber eine in Wasser unlösliche Verbindung bildet, so habe ich auch die Lösung des Stickstoffammonium mit der des Silbersalpeters zu einer Kombination mit Platinelektroden verbunden. Dieselbe war ebenfalls nicht aktiv, lenkte das Galvanometer nicht ab. Es wurde der Strom eines Daniell so hindurch geleitet, dass der dünne Draht in die Lösung von N_3NH_4 Anode war. Die Tabelle 3 giebt die Messungen wieder.

Tabelle 3.

$\longrightarrow$

Pt | N_3NH_4, NO_3NH_4, NO_3Ag | *Pt* und 1 Daniell (Temp. 15·2°).

Eingeschalteter Widerstand S. E.	Ablenkung des Sinusgalvanom.	Elektromotor. Kraft	Gegenkraft
80000	sin 6°·7		
30000	sin 17°·2	9635·2 — 10960	= — 1325·2 = — 0·1329 V.
10000 + 4978·4	sin 34°	9427·3 — „	= — 1532·7 = — 0·1538 V.
8964·4	sin 61°·8	9201 — „	= — 1759 = — 0·1765 V.
Galvanom. auf $^1/_{10}$ geschwächt:			
6971·2	sin 6°·3		
2491·2	sin 14°	899·7 — 1096	= — 196·3 = — 0·1969 V.
498·5	sin 32°	887·1 — „	= — 208·9 = — 0·2096 V.
0	sin 50°·2	851·4 — „	= — 244·6 = — 0·2454 V.
Daniell allein: Galvanom. ungeschwächt:			
40000	sin 15°·9		
20000	sin 33°·2	10965·2	
10000 + 2495	sin 61°·3	10942.	

Die Kombination verhält sich also gegen den hindurchgeleiteten Strom ganz ähnlich, wie die mit *CyK*.

Die Wärmeverhältnisse, welche mit dem Übergang des Cyan aus der Lösung in den freien Zustand verbunden sind und einstweilen unaufgeklärt bleiben, kommen nicht in Betracht, wenn wir statt des Platin als Anode ein Metall nehmen, welches sich mit dem Cyan verbindet. Die elektromotorischen Kräfte, welche wir dann erhalten, sind mit den Bestimmungen Thomsens nur beim Silbersalze in ziemlich gutem Einklang.

Die Tabelle 4 stellt die von mir mittelst der Kompensationsmethode untersuchten elektrischen Kräfte zusammen.

Tabelle 4.

Nr.	Kombination $\longrightarrow$	Elektrom. Kraft	Für 2 Äquivalente			Temp.
			Entsprech. Wärme	Wärme nach Thomsen	Wärme nach Petersen	
1.	*Ag* | *CyK* (2·772), NO_3K, NO_3Ag (2·772) | *Ag*	1·3592v.	62·480	66·420	66·420	16°·5
2.	*Ag* | *CyK* (2772), $\frac{SO_4}{2}K$, $^1/_2(SO_4Cu)$ (kz. Lös.) | *Cu*	1·0456	48·070	30·990	37·560	17°·4
3.	*Ag* | *CyK* (2·772), $\frac{SO_4}{2}K$, $^1/_2(SO_4Cd)$ (2·772) | *Cd*	0·2822	12·973	— 2·930	3·640	17°

Die Tabelle zeigt, dass Silber in der Lösung von *CyK* noch elektropositiv gegen Kupfer, Thallium, Blei und Kadmium bleibt. Erst wenn Zink und ein Zinksalz genommen werden, entsteht ein schwacher Strom in der entgegengesetzten Richtung.

Die Kombination mit N_3NH_4 wird ebenfalls aktiv, wenn statt der Elektroden von Platin solche von Silber genommen werden. Ich konnte nur eine sehr verdünnte Lösung dieses Salzes benutzen, da mein Vorrat von 2 g durch die mitgeteilten Versuche verbraucht war. Die Tabelle 5 giebt das Verhalten der Kombination:

Tabelle 5.

Kombination →	Temp.	Elektrom. Kraft	Für 2 Äquivalente entspr. Wärme
$Ag \mid N_3NH_4,\ NO_3NO_4,\ NO_3Ag \mid Ag$	17°.4	0·5219 V.	23·993

Mit Hilfe der Lösung von *CyK* können wir für die meisten Metalle die Stellung, welche sie in der gewöhnlichen Spannungsweise einnehmen, umkehren. So werden, wie Tab. 6 zeigt, Kadmium und Kupfer elektropositiv gegen Zink.

Tabelle 6.

Nr.	Kombination →	Temp.	Elektrom. Kraft	Für 2 Äquivalente		
				Entspr. Wärme	Wärme nach Thomsen	Wärme nach Petersen
1.	$Cd \mid CyK(2{\cdot}772),\ \frac{SO_4}{2}K,\ ^1/_2(SO_4Zn) \mid Zn$	17°.2	0·2473v.	11·368	9·730	
2.	$Cu \mid CyK(2{\cdot}772),\ \frac{SO_4}{2}K,\ ^1/_2(SO_4Zn) \mid Zn$	17°.2	0·4871	22·392		
3.	$Zn \mid CyK(2{\cdot}772),\ \frac{SO_4}{2}K,\ ^1/_2(SO_4Zn) \mid Zn$	17°.3	0·4894	22·497	27·310	
4.	$Zn \mid CyK(2{\cdot}772),\ NO_3K,\ NO_3Ag \mid Ag$	17°.4	2·1052	96·774	112·870	106·300

Die Wärmetönung für Cu_2Cy_2 und seiner Verbindung mit *CyK* ist weder von Thomsen noch von Berthelot bestimmt worden. Daher konnte die Kombination 2 nicht berechnet werden. Beim Vergleich mit Nr. 3 ergiebt sich, dass Kupfer und Zink in der Lösung von *CyK* sich elektromotorisch fast gleich verhalten. Die Kombination 4 hat durch ihre hohe elektromotorische Kraft Interesse.

Ein Teil der Kombinationen dieses Paragraphen ist wieder schon früh dem eifrigen Experimentator C. Becquerel entgegengetreten. Dann hat Jacobi[1]) sich mit denselben beschäftigt. Letzterer versucht als Anhänger der Kontakttheorie den Widerspruch, in welchem diese Thatsachen mit derselben stehen, durch die Annahme von Veränderungen, welche die Oberfläche der Metalle in der Lösung des *CyK* erfahren, zu entfernen, muss aber selbst seine Deutung als nicht überzeugend bezeichnen. Die thermochemischen Untersuchungen befanden sich damals noch in den ersten Anfängen und konnten noch nicht herangezogen werden.

In der Elektrochemie ist keine Thatsache so wenig aufgeklärt geblieben, wie der fundamental wichtige Vorgang, welcher an den Elektroden sich abspielt. Die ausserordentliche Metamorphose, welche hier die Materie in ihren Eigenschaften erfährt, verdient das eifrigste Studium und stellt die folgenreichsten Resultate in theoretischer wie praktischer Hinsicht in Aussicht. Die Erklärungen, welche die Theorie der elektrischen Fluida über diese Vorgänge an den Elektroden, über die Anordnung der Elektrizität im Elektrolyten und in der Kette giebt, sind zu künstlich und entsprechen nicht der Wirklichkeit. Sie können die tiefer gehende Forschung nicht leiten.

Ich verkenne dabei keineswegs die grossen Dienste, welche diese Theorie in rechnerischer Hinsicht uns leistet. Mir scheint, dass die Verhältnisse an den Elektroden genauere experimentelle Einzeluntersuchungen fordern, als ihnen bis jetzt zu teil geworden sind. Es dürfte vielleicht möglich sein, für ein Ion, welches allotropische Modifikationen besitzt, die Bedingungen, unter denen diese bei der Elektrolyse erhalten werden, festzustellen und so Fingerzeige für die Deutung des Vorganges im allgemeinen zu bekommen. Dieser Seite des Problems habe ich schon früh meine Aufmerksamkeit zugewandt und hoffe bald einige Beiträge zur Lösung desselben liefern zu können.

---

[1]) Pogg. Ann. **67**, 207. 1846.

Münster i. W., den 1. Oktober 1892.

Über graphochemisches Rechnen.

Von

E. Nickel in Berlin.

(Mit 2 Textfiguren.)

Teil III: **Zur Graphochemie der Kohlenstoffverbindungen $C_n H_m O_p$.**

1. Einleitende Bemerkungen.

Das graphische Verfahren lässt sich eben so wie auf die Chemie der Kieselsäureverbindungen auch mit Erfolg auf die Chemie der Kohlenstoffverbindungen anwenden. Wir beschränken uns zunächst auf die Verbindungen der allgemeinen Formel

$$C_n H_m O_p,$$

in der m die besonderen Werte $2n + 2$, $2n$, $2n - 2$ u. s. w. haben kann, und fassen die prozentische Zusammensetzung derselben ins Auge. Weil es für dieselbe nicht auf die absoluten Werte von m, n und p ankommt, sondern nur auf die Zahlenverhältnisse, so können wir einen derselben als Konstante ansehen. Bei dieser Darstellung ist natürlich eine Unterscheidung der vielen isomeren und polymeren Verbindungen nicht möglich. Da nun in den meisten Fällen

$$p < n < m,$$

und da die Verbindungen mit 1 Atom Sauerstoff im Molekül die Grenzfälle darstellen, so empfiehlt es sich p in allen Fällen auf den Wert 1 zu bringen. Die Verbindung $C_4 H_{10} O_2$ z. B. ist für unsere Darstellung zurückzuführen auf $C_2 H_5 O_1$. Wenn nun die Kohlenstoffverbindung $C_n H_m O_1$ besteht aus $x\,\%\,C$, $y\,\%\,H$, $z\,\%\,O$,

so gilt die Doppelgleichung

$$\frac{12n}{x} = \frac{m}{y} = \frac{16}{z} \qquad \text{(I)}$$

mit der Nebenbedingung

$$x + y + z = 100. \qquad \text{(II)}$$

Da die Sauerstoffprozente in den organischen Verbindungen als Rest (von Hundert) bestimmt werden, so wählen wir x und y als die Koordinaten für die graphische Darstellung.

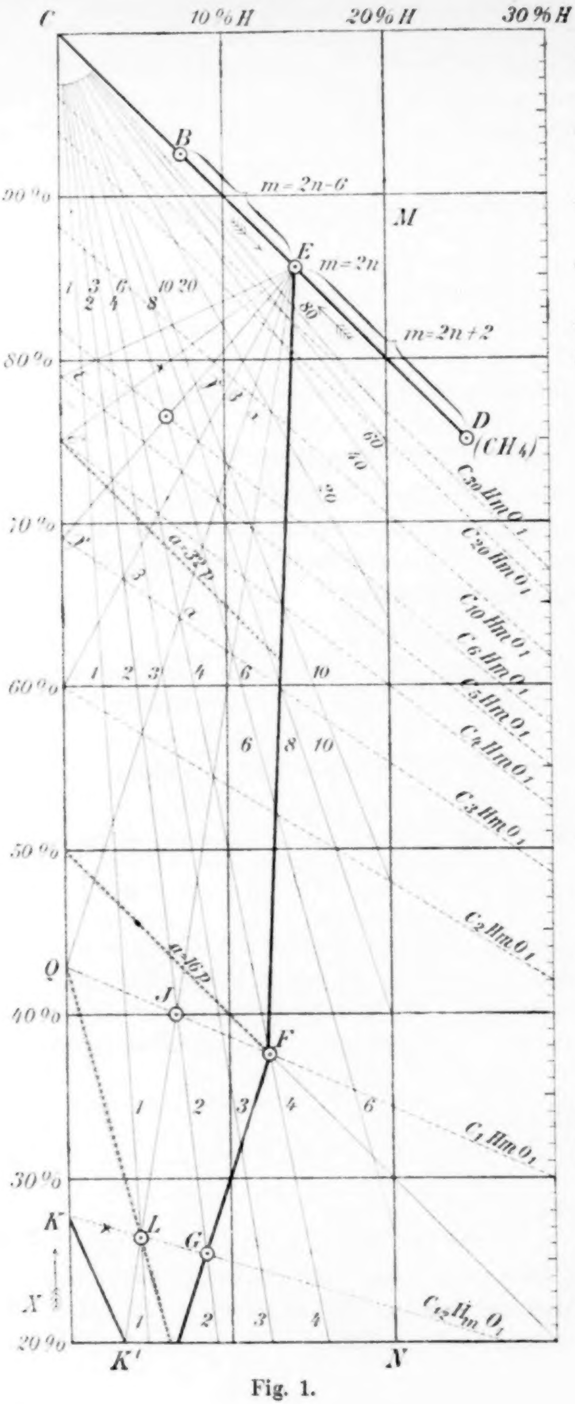


Fig. 1.

Erläuterungen zur Fig. 1.

$Q: CO$, $K: CO_2$, $K': H_2CO_3$.

$F: CH_4O$, $(G: CH_4O_2)$, $L: H_2CO_2$.

$J: CH_2O, \ldots C_6H_{12}O_6$.

$E: C_nH_{2n}$ $[C_2H_4]$.

$B: C_nH_n$ $[C_2H_2,\ C_6H_6]$.

$DE: C_nH_{2n+2}$.

$BE: C_nH_{2n-6}$.

$EF: C_nH_{2n+2}O_1$.

$[EG: C_nH_{2n+2}O_2]$.

$EK': C_nH_{2n}O_1$.

$E\alpha: C_nH_{2n-2}O_1$.

$E\beta: C_nH_{2n-4}O_1$.

$E\gamma: C_nH_{2n-6}O_1$.

$E\delta: C_nH_{2n-8}O_1$.

$E\varepsilon: C_nH_{2n-10}O_1$.

QL: Zerfall in CO und H_2O.

KK': Zerfall in CO_2 und H_2O.

Im Innern von $K'KQL$: Zerfall in CO_2, CO, H_2O.

Die Zahlen 1, 2, 3 . . . . . 60 (ohne Nebenzeichen), beziehen sich auf die Anzahl der Wasserstoffatome.

a „Dampfdichte“, bezogen auf $H = 1$.

p Anzahl der Sauerstoffatome.

2. Die Abgrenzungen im graphoprozentischen Felde.

Es handelt sich jetzt darum, die Grenzen in dem graphischen Felde festzustellen. Die Kohlenwasserstoffe lassen sich betrachten als Grenzfälle der Formel $C_n H_m O_p$. Es kommen nämlich die sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen in ihrer Zusammensetzung den Kohlenwasserstoffen um so näher, je grösser die Werte m und n werden, können aber natürlich den Kohlenwasserstoffen nie gleich werden. Für dieselben ist $z = 0$, also

$$x + y = 100. \qquad \text{(III)}$$

Diese Gleichung giebt uns die Linie CD (siehe Zeichnung). Der Punkt C stellt darin als ganz besonderen Fall den reinen Kohlenstoff dar, während der Punkt D ebenfalls eine besondere Bedeutung hat. Die wasserstoffreichste Verbindung des Kohlenstoffs ist bekanntlich CH_4. Dieser Verbindung entspricht nun der Punkt D. Die Strecke CD ist mithin der „geometrische Ort", die graphische Ortslinie für alle Kohlenwasserstoffe. Ihre Verteilung über die Linie CD soll uns hier noch nicht beschäftigen.

Eine weitere Schranke für den Spielraum der prozentischen Zusammensetzung der von uns behandelten Kohlenstoffverbindungen ergiebt sich aus folgender Betrachtung:

Aus den wasserstoffreichsten Kohlenwasserstoffen, den Grenzkohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$ erhalten wir die sauerstoffärmsten Vertreter der Formel $C_n H_m O_p$, wenn wir die geringste zulässige Menge Sauerstoff, d. h. 1 Atom zum Molekül hinzunehmen:

$$C_n H_{2n+2} O_1.$$

Wir kommen so zur Reihe des Methylalkohols und zur Reihe der isomeren Äther.

Die Gleichung der prozentischen Zusammensetzung dieser Verbindungen lässt sich leicht ableiten, wenn man in die Gleichung

$$m = 2n + 2 \qquad \text{(IV)}$$

aus (I) die entsprechenden Werte für m und n einsetzt. Es ergiebt sich:

$$\frac{16y}{z} = \frac{8x}{3z} + 2 \qquad \text{(V)}$$

und nach einigen Umrechnungen

$$\frac{x}{-300} + \frac{y}{100:9} = 1. \qquad \text{(VI)}$$

Die graphische Darstellung dieser Gleichung ergiebt eine Linie, von der in der Zeichnung nur ein Teil, nämlich die Strecke EF, ausgeführt

ist. Der Punkt F entspricht dem Grenzfall CH_4O. Auch am Rande des graphischen Feldes lässt sich in dem Gebiete des Spielraums noch ein Grenzstein feststellen. Die sauerstoffreichste wasserstofffreie Verbindung des Kohlenstoffs ist die Kohlensäure CO_2. In dem graphoprozentischen Felde entspricht ihr der Punkt K. Es fragt sich nun noch, wie seitwärts von K die Grenzen des Spielraums verlaufen. Durch Wasseraufnahme würde CO_2 übergehen in H_2CO_3. Es ist jedoch diese Verbindung nicht im freien Zustande bekannt, ebensowenig die den Wertigkeiten nach theoretisch denkbare Verbindung $C(OH)_4$, die wir uns aus $1\,CO_2$ und $2\,H_2O$ entstanden denken können. Sie würde unter allen zulässigen ternären Kombinationen von C-, H- und O-Atomen das Maximum an Sauerstoff enthalten. Für die Ermittlung der graphischen Ortslinie dieser Verbindungen müssen wir jedoch von der Beschränkung absehen und ganz allgemein die Reihe CO_2, CO_2H_2O, $CO_2\,2\,H_2O$, $CO_2\,3\,H_2O$ . . . ins Auge fassen. Der Grenzfall ist $CO_2 \infty H_2O$ oder einfacher C_0H_2O d. h. H_2O.

Dieser Verbindung, dem Wasser, entspricht graphisch der Schnittpunkt des Strahles CG für H_2 (vgl. Abschn. 3) mit der y-Axe. Dem Anfangsgliede $CO_2 = {}^1/_2\,(C_{1/2}O_1)$ entspricht der schon erwähnte Punkt K der x-Axe. Die Verbindung der beiden Axenpunkte ergiebt die gesuchte Linie, die in der Figur nur bis K' reicht. Diesem Punkt entspricht die Verbindung H_2CO_3.

Die noch fehlende Grenze des graphoprozentischen Spielraums bekommen wir, wenn wir den geometrischen Ort aufsuchen für alle Verbindungen, die auf $1\,C$ $4\,H$, das Maximum an Wasserstoff, enthalten. In ihnen ist $x:y = 12:4 = 3:1$. Es ergiebt sich eine Linie (vgl. GF in der Figur), die vom Nullpunkt des graphischen Feldes nach dem Punkt D geht. Sie erlangt erst vom Schnittpunkt mit der Verlängerung von KK' volle Gültigkeit und verliert dieselbe bei F wieder. Dem erwähnten Schnittpunkt in der Richtung KK' entspricht die Verbindung CH_4O_4, dem Punkt F, wie schon bemerkt, die Verbindung CH_4O. Auch von der Bedeutung des Punktes D, welcher in der Richtung GF liegt, war schon und zwar bei den Kohlenwasserstoffen die Rede.

3. Die Strahlenbüschel für die atomistische Zusammensetzung.

Nachdem wir so die Grenzen im graphoprozentischen Felde festgestellt haben, können wir uns der weiteren Einteilung desselben zuwenden. Wir bekommen sowohl für die Verbindungen

$$C_{1/2}H_mO_1,\ C_1H_mO_1,\ C_2H_mO_1,\ C_3H_mO_1\ \ldots, \qquad \text{(VII)}$$

als auch für die Verbindungen

$$C_n H_1 O_1, \; C_n H_2 O_1, \; C_n H_3 O_1, \; C_n H_4 O_1 \; \ldots, \qquad \text{(VIII)}$$

ein Strahlenbüschel. Die Ableitung der Gleichungen ist leicht. Wir brauchen nur die Doppelgleichung (I) zu zerlegen und für z den Wert $(100 - x - y)$ einzusetzen, dann ergiebt sich für den Ausdruck (VIII) die Gleichung

$$\frac{m}{y} = \frac{16}{100 - x - y} \qquad \text{(IX)}$$

und nach einigen Umformungen

$$\frac{x}{100} + \frac{y}{100\,m:(16+m)} = 1. \qquad \text{(X)}$$

In dieser Form geben uns bekanntlich die Nenner der Gleichung die Grösse der Axenabschnitte an, die von der Geraden erzeugt werden.

Auf der y-Axe ändert sich die Grösse des Abschnitts je nach dem Wert von m, nicht aber auf der x-Axe. Wir haben also ein Strahlenbüschel, dessen Scheitel auf der x-Axe in C liegt. Die Einzeichnung desselben, ausschliesslich nach Axenabschnitten auf Grund der Gleichung (X) auszuführen, ist jedoch nicht zweckmässig. Wir haben ja bereits gesehen, dass von dem graphoprozentischen Felde nur ein bestimmter Teil in Betracht kommt. Wir brauchen nicht über 30% Wasserstoff hinauszugehen; ja es würden, von den H-reicheren Kohlenwasserstoffen abgesehen, schon 20% reichen, die der Linie MN entsprechen.

Wir bekommen die Schnittpunkte dieser Linien mit dem Strahlenbüschel, indem wir in (IX) $y = 20$ setzen. Die zugehörigen Werte von x sind dann bestimmt durch die Gleichung

$$x = 80 - 320 : m. \qquad \text{(XI)}$$

Für die kleinen Werte von m setzen wir dagegen $x = 20$. Die zugeordneten Werte von y berechnen wir nach der Gleichung

$$y = 80\,m : (m + 16). \qquad \text{(XII)}$$

In entsprechender Weise können wir das Strahlenbüschel für die Verbindungen mit $^1/_4\,C$, $^1/_2\,C$[1]), $1\,C$, $2\,C$, $3\,C$ .... ermitteln. Aus (I) ergiebt sich dafür mit Hilfe von (II):

$$\frac{12\,n}{x} = \frac{16}{100 - x - y} \qquad \text{(XIII)}$$

oder

$$\frac{x}{300\,n:(4+3n)} + \frac{y}{100} = 1. \qquad \text{(XIV)}$$

[1]) Durch ein Versehen bei der Umzeichnung ist die Figur nicht so genau geworden wie die Vorlage.

Hier liegt also der Scheitel des Büschels auf der y-Axe. Für die Einzeichnung desselben sind zunächst die Abschnitte auf der x-Axe berechnet. Ferner ist, da das Gebiet der Zeichnung nicht den Scheitelpunkt des Büschels umfasst, $y = 30$ gesetzt. Dann ist

$$x = 210n : (4 + 3n). \qquad \text{(XV)}$$

4. Allgemeine Betrachtungen über die Liniensysteme für die atomistische und prozentische Zusammensetzung.

Die beiden Strahlenbüschel geben uns in Verbindung mit den isoprozentischen Linien auch bei den Kohlenstoffverbindungen ein anschauliches Bild von dem Zusammenhang der atomistischen und der prozentischen Zusammensetzung. Die Übersichtlichkeit des Bildes kann noch dadurch erhöht werden, dass man die verschiedenen Liniensysteme in verschiedenen Farben ausführt.

Betrachten wir die beiden Strahlenbüschel zunächst für sich, so zeigt sich, dass die Strahlen nur für die kleinen Werte von m bezw. n weiter auseinander liegen. Sobald die Werte erheblicher sind, werden die Strahlen für die Einheiten bei dem kleinen Massstabe der Zeichnung so dicht, dass eine Einzeichnung zur Undeutlichkeit in der Figur führen würde. In dem Strahlensysteme für den Wasserstoff sind von 4 an die ungeraden Zahlen übersprungen.

Weiter nach oben hin für $m > 40$ und $n > 30$ ist nicht einmal mehr die Einzeichnung aller Zehnerstrahlen angängig. Dieser Umstand zeigt deutlich, dass für die Verbindungen mit hohem Molekulargewicht die blosse Elementaranalyse zur Erkennung der atomistischen Zusammensetzung machtlos wird, da schon der geringste Fehler in der Analyse oder in der Reinheit des Präparats zu einer beträchtlich abweichenden atomistischen Formel führt (vgl. Beilstein, 2. Aufl. **1**, 17).

Will man das hier entwickelte geometrische Schema zur graphochemischen Berechnung der Formel bezw. der prozentischen Zusammensetzung aus der Formel benutzen, so gelten natürlich dieselben Bemerkungen, die schon bei den anderen Anwendungen der graphochemischen Rechnung ihren Platz gefunden haben. Man muss das Schema in viel grösserem Massstabe ausführen und dann die Strahlenbüschel und die isoprozentischen Linien so dicht ausführen, wie die gewünschte Genauigkeit es verlangt. Nötigenfalls muss man für die einzelnen Teilgebiete der Figur besondere Zeichnungen anlegen.

Auch dürfte es sich vielleicht empfehlen für alle Verbindungen mit

1 O im Molekül, mit 2 O, mit 3 O u. s. w. besondere Tafeln anzulegen. Der Spielraum aller Verbindungen mit O_1 im Moleküle ist natürlich kleiner als der für die „Atomverhältnisformel“ $C_n H_m O_1$. Wenn wir diesen Ausdruck als Molekularformel auffassen, so darf natürlich der Wert für m — von dem Grenzfall CO abgesehen — nicht unter 2 herabsinken. Der Strahl CJ giebt also nach links die Grenze an. Andererseits darf n nicht unter 1 heruntergehen. Die Linie JF begrenzt also den Spielraum nach unten hin. Nach rechts hin bildet natürlich die Ortslinie EF der einwertigen Grenzalkohole $C_n H_{2n+2} O$ die Schranke des Spielraums. Nach oben hin ist er geschlossen die Kohlenwasserstoffstrecke CE. Der Spielraum der allgemeinen Molekularformel $C_n H_m O_1$ ist also bestimmt durch das Trapezoïd $CEFJ$. Gleichsam als Vorposten gehört dazu noch der graphische Ort für das Kohlenoxyd CO auf der x-Axe.

Für die Verbindungen der allgemeinen Molekularformel $C_n H_m O_2$ sind die Grenzen ebenfalls leicht zu bestimmen. Für unsere Darstellung müssen wir die Formel zurückführen auf $C_{n:2} H_{m:2} O_1$. Es muss sein

$$\frac{n}{2} \geqq \frac{1}{2} \qquad \frac{m}{2} \geqq 1.$$

Daraus ergeben sich die Grenzen GL und LC. Die dritte Grenze ist durch die Strecke CE bestimmt. Die vierte Grenze würde sich ergeben aus den wasserstoffreichsten O_2-haltigen Molekülen der Kombination $C_n H_m O_2$, nämlich den Verbindungen $C_n H_{2n+2} O_2$, die wir bei zwei Hydroxylgruppen als Glykole ansprechen. Für unsere Darstellung geben wir dem Ausdruck die Form $C_{n:2} H_{n+1} O_1$. Alle Verbindungen, die dieser Form entsprechen, liegen auf der Linie GE, die in der Figur jedoch nicht ausgeführt ist, um jede Undeutlichkeit zu vermeiden.

Diese Betrachtungen lassen sich unschwer noch weiter ausdehnen. Je mehr Sauerstoff ins Molekül tritt, um so weniger kommt der Wasserstoff im prozentischen Ausdruck zur Geltung, und um so mehr verschiebt sich der Spielraum nach links.

5. Das Strahlenbüschel der homologen Reihen.

Die oben durchgeführte Einteilung des graphoprozentischen Spielraums bedarf noch der Ergänzung. Mit gutem Recht teilt die Chemie der Kohlenstoffverbindungen ihre Verbindungen nach homologen Reihen ein. Von einer derselben, von der Reihe $C_n H_{2n+2} O_1$ ist schon die Rede gewesen. Der allgemeinste Ausdruck der homologen Reihen lässt

sich, von den Strukturunterschieden abgesehen, schreiben in der Form

$$C_n H_{2n-2d} O_p\,[1]). \qquad \text{(XVI)}$$

In ähnlicher Weise wie früher können wir für denselben die allgemeine Gleichung seiner prozentischen Zusammensetzung berechnen. Im Sinne der Gleichung (I) schreiben wir hier:

$$\frac{6n}{x} = \frac{n-d}{y} = \frac{8p}{z} \qquad \text{(XVII)}$$

Daraus folgt in Verbindung mit (II)

$$x(3d + 4p) + y(3d - 24p) = 300d \qquad \text{(XVIII)}$$

oder

$$\frac{x}{300d:(3d+4p)} + \frac{y}{100d:(d-8p)} = 1. \qquad \text{(XIX)}$$

Für $p = 1$ und $d = -1$ geht der Ausdruck (XVI) über in $C_n H_{2n+2} O_1$, und entsprechend muss natürlich auch die Gleichung (XIX) übergehen in (VI). Es ist das eine Probe für die Richtigkeit der Gleichung (VI), falls diese für sich besonders abgeleitet worden ist.

Für die anderen homologen Reihen, die in der Zeichnung berücksichtigt sind, gilt folgende Aufstellung:

$$\begin{array}{llll}
p=1 & d=0 & - & C_n H_{2n}\; O_1 \\
p=1 & d=1 & - & C_n H_{2n-2}\; O_1 \\
p=1 & d=2 & - & C_n H_{2n-4}\; O_1 \\
p=1 & d=3 & - & C_n H_{2n-6}\; O_1 \\
p=1 & d=4 & - & C_n H_{2n-8}\; O_1 \\
p=1 & d=5 & - & C_n H_{2n-10}\; O_1.
\end{array}$$

Die graphischen Linien dieser Stoffreihen bilden auf der x-Axe Abschnitte, die übereinstimmen mit entsprechenden Abschnitten des Strahlenbüschels für die Kohlenstoffatome. Sobald nämlich der Wasserstoffgehalt $= 0$ wird, ist $2n - 2d = 0$, d. h. n wird $= d$.

Für diesen Fall geht, wenn $p = 1$ ist, der erste Nenner der Gleichung (XIX) über in $300\,n:(3n + 4)$. Diesen Ausdruck haben wir aber bereits als Nenner in der Gleichung (XIV) kennen gelernt.

Auch in Bezug auf den zweiten Punkt der geometrischen Örter der Stoffreihen kommt uns eine Erleichterung zu gute. Wie gleich nachgewiesen werden soll, schneiden sich nämlich alle graphischen Linien

---

[1]) Die Betrachtungen für $C_n H_{2n-2d} O_p$ lassen sich für alle geraden Werte von p auf die entsprechenden Schwefelverbindungen übertragen, da ja $2O = 1S$ sind. Die Verbindungen $C_n H_{2n+2} O_2$ und $C_n H_{2n+2} S$ geben dieselben Prozente Kohlenstoff und Wasserstoff. Der Rest von Hundert ist in dem einen Falle als Sauerstoff, in dem anderen als Schwefel aufzufassen.

der Stoffreihen in einem Punkte E im oberen Teile des Feldes. Wir haben also auch für die homologen Reihen ein Strahlenbüschel. Sein Scheitel liegt jedoch zum Unterschied von den beiden Strahlenbüscheln der atomistischen Zusammensetzung nicht auf einer Axe, sondern im Felde selbst.

Wenn in dem Ausdruck $C_n H_{2n-2d} O_p$ n sehr gross wird, so können wir p und d für die prozentische Zusammensetzung $= 0$ setzen und erhalten somit einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_n H_{2n}$, welcher der Punkt E entspricht.

Auch die strenge Beweisführung durch die analytische Geometrie führt zu demselben Ergebnis. Wir berechnen aus der Gleichung (XVIII) und der Gleichung (III), indem wir sie gleichzeitig gelten lassen, die Werte von x und y, d. h. die Koordinaten des Schnittpunktes. Am bequemsten ist es, erst das Verhältnis $x:y$ zu berechnen. Wir bringen (III) auf die Form

$$3\,d\,x + 3\,d\,y = 300\,d$$

und ziehen diese Gleichung von (XVIII) ab. Es folgt

$$4\,x\,p - 24\,y\,p = 0$$

oder einfacher

$$x:y = 6:1.$$

Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$, deren einfachster Fall $C_2 H_4$ ist, zeigen dasselbe Verhältnis. In absoluten Werten ergiebt sich in beiden Fällen:

$$x = {}^6/_7 \cdot 100 \quad \text{und} \quad y = {}^1/_7 \cdot 100.$$

Die Bedeutung des Strahlenbüschels um E mag an einigen Beispielen erläutert werden.

Dem Ausdruck $C_n H_{2n-6} O_1$ (Strecke $E\gamma$) sind die einwertigen Phenole durch ihre Molekularformel zugeordnet. Für dieselben ist jedoch noch eine zweite Bedingung zu erfüllen. Es darf bekanntlich wie bei allen Benzolabkömmlingen die Anzahl der Kohlenstoffatome nicht unter 6 herabsinken. Der Strahl $E\gamma$ ist deshalb erst von dem durch einen Kreis ausgezeichneten Schnittpunkt mit dem Strahl für C_6 für die homologe Reihe des Phenols schlechthin in Anspruch zu nehmen.

Zu den Benzolabkömmlingen mit 1 O im Molekül gehört noch die homologe Reihe des Benzaldehyds $C_6 H_5 - COH$ mit Einschluss der ketonartigen Abkömmlinge. Die Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-8} O_1$. Bei ihnen beginnt die Reihe jedoch, was zu beachten ist, mit C_7. Der graphische Ort des Benzaldehyds ist auf der Linie $E\delta$ durch ein Kreuz hervorgehoben.

Bei den bisherigen Betrachtungen über die homologen Reihen ist es noch nicht berücksichtigt, dass auch noch andere Deutungen für dieselben zulässig sind. Es müssen die Strahlen für gewisse homologe Reihen zusammenfallen.

Das wird immer eintreten, wenn auf der x-Axe die Abschnitte gleich gross sind. Dieselben sind bestimmt durch den ersten Nenner der Gleichung (XIX). Sind d' und p' die Symbole für den allgemeinen Ausdruck einer zweiten homologen Reihe, so wird die Bedingung für das Zusammenfallen im graphischen Felde, wie eine leichte Rechnung zeigt, ausgedrückt durch die Gleichung

$$d : d' = p : p'. \qquad \text{(XX)}$$

Es fallen also z. B. zusammen die Ortslinien der Reihen

$$C_n H_{2n-2} O_1, \; C_n H_{2n-4} O_2, \; C_n H_{2n-6} O_3, \; \ldots\ldots$$

Nur die Verbindungen der Reihe $C_n H_{2n+2} O$ sind durch ihre prozentische Zusammensetzung auch der Molekularformel nach eindeutig bestimmt.

Nicht allein die sauerstoffhaltigen homologen Reihen der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-2d} O_p$ streben alle dem Punkt E zu, sondern auch die homologen Reihen der Kohlenwasserstoffe, wie sich an den Beispielen in der folgenden Aufstellung ergiebt:

	$C_n H_{2n-6}$	$C_n H_{2n}$	$C_n H_{2n+2}$
	$C_6 H_6$	$C_2 H_4$	$C_1 H_4$
$C : H$	1 : 1	1 : 2	1 : 4
	. . . . .	. . . . .	. . . . .
	. . . . .	. . . . .	. . . . .
	$C_{100} H_{194}$	$C_{100} H_{200}$	$C_{100} H_{202}$
$C : H$	1 : 1·94	1 : 2	1 : 2·02.

Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ liegen graphisch auf der Strecke DE, die der Formel $C_n H_{2n}$ im Punkte E. Die Verbindungen mit der Formel $C_n H_{2n-6}$ reichen von B bis E.

Die besprochene Erscheinung des allgemeinen Konvergierens der homologen Reihen nach $C_n H_{2n}$ muss auch eine physikalisch-chemische Bedeutung haben. Wir können uns denken, dass alle organischen Verbindungen der Formel $C_n H_m O_p$ sich um so ähnlicher werden in Bezug auf Schmelzpunkt und dergleichen, je höher das Molekulargewicht steigt, je mehr sie sich dem $C_n H_{2n}$ im Sinne von $C_\infty H_{2\infty}$ nähern.

Der genaue Nachweis dieser Vermutung scheitert an dem Umstande, dass zur Zeit bei den homologen Reihen nur ausnahmsweise die Glieder mit sehr hohen Atomzahlen erforscht sind.

Auf Grund der oben ausgesprochenen Anschauung erwarten wir dann auch, dass der Einfluss der Isomerieverhältnisse um so mehr abnimmt, je bedeutender das Molekulargewicht steigt, so dass die riesige Anzahl der in diesen Fällen möglichen Isomerien nicht zur vollen Geltung kommt.

6. **Aufsuchung des geometrischen Ortes von Verbindungen mit bestimmter Zersetzung.**

Das graphische Verfahren lässt sich noch nach einer anderen Richtung hin verwerten, nämlich zum Studium der allgemeinen Umsetzungserscheinungen und der physikalischen Eigenschaften. Wir können uns z. B. die Frage vorlegen, welche Kohlenstoffverbindungen ohne Zufuhr von fremdem Sauerstoff unter geeigneten Bedingungen glatt zerfallen können in CO, CO_2 und H_2O. Die allgemeine Umsetzungsgleichung für Verbindungen dieser Art ist:

$$C_n H_m O_p = u\, CO_2 + v\, CO + w\, H_2O. \qquad \text{(XXI)}$$

Da die Zahl der beteiligten Grundstoffe gleich ist der Zahl der entstandenen Verbindungen, so sind die Quantitätsverhältnisse der Zersetzungsprodukte durch die Qualität der Umsetzung und die Atomquantitäten (m, n, p) der Ausgangssubstanz eindeutig bestimmt (diese Zeitschr. **8**, 682—684).

Die Sondergleichungen, welche sich aus der allgemeinen Umsetzungsgleichung ergeben, sind:

$$\begin{aligned} n &= u + v \\ m &= 2\, w \\ p &= 2\, u + v + w. \end{aligned} \qquad \text{(XXII)}$$

Daraus folgt leicht

$$u = p - \frac{m}{2} - n. \qquad \text{(XXIII)}$$

Ferner ist:

$$\frac{12\, n}{x} = \frac{m}{y} = \frac{16\, p}{z} = h \text{ (Hilfsunbekannte)} \qquad \text{(XXIV)}$$

$$u = \frac{hz}{16} - \frac{hy}{2} - \frac{hx}{12} \qquad \text{(XXV)}$$

Für den Grenzfall, dass der Quantitätsfaktor u der Kohlensäure $= 0$ wird, erhalten wir

$$\frac{z}{8} - y - \frac{x}{6} = 0. \qquad \text{(XXVI)}$$

Mit Hilfe von

$$x + y + z = 100 \qquad \text{(II)}$$

ergiebt sich nach einigen Umformungen

$$\frac{x}{300:7}+\frac{y}{100:9}=1. \qquad \text{(XXVII)}$$

Der graphische Ort von allen Verbindungen, die unter geeigneten Bedingungen glatt in CO und H_2O zerfallen, liegt also auf der durch diese Gleichung ausgedrückten geraden Linie, deren oberes Stück in der Tafel mit QL bezeichnet ist.

Die Linie geht natürlich aus von dem graphischen Ort Q des Kohlenoxyds auf der x-Axe. Dem Punkt L entspricht die Ameisensäure CH_2O_2 oder umgerechnet auf O_1: $2(C_{1/2}H_1O_1)$. Diese Verbindung zerfällt in der That durch konzentrierte Schwefelsäure in CO und H_2O. In dieselbe Reihe gehört auch das Hydrat der Ameisensäure $CH_2O_2+H_2O=CH_4O_3$, das bei etwa 106° unter Zersetzung siedet.

Für den zweiten Grenzfall, dass $v=0$ wird, können wir auf eine frühere Erörterung zurückgehen. Wir haben bei der Grenzbestimmung des graphoprozentischen Spielraums den geometrischen Ort gesucht für alle Verbindungen, die aus CO_2 und H_2O entstanden gedacht werden können und fanden dafür die Linie KK'. Der Schnittpunkt S dieser Linie mit der Ortslinie QL des anderen Grenzfalles fällt auf die y-Axe, liegt also ausserhalb der Zeichnung. Das Dreieck QSK oder genauer der Teil desselben, der in den graphoprozentischen Spielraum fällt, umschliesst also den Zerfall von $C_nH_mO_p$ in CO_2, CO, H_2O. In dem Dreieck liegt auch der Ort der Oxalsäure $(COOH)_2$ oder umgerechnet auf $O_1:4(C_{1/2}H_{1/2}O_1)$. Diese Verbindung zerfällt, wie bekannt, beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure glatt in CO_2, CO und H_2O.

Für Verbindungen, deren Ort jenseits QL liegt, würde der entsprechende Zerfall ohne Zufuhr von fremdem Sauerstoff nur unter Ausscheidung von Kohlenstoff, nur mit Verkohlung möglich sein. Auch für diesen Fall lassen sich leicht die Ortslinien feststellen für alle Verbindungen, die — bezogen auf O_1 — neben der Bildung von CO bezw. CO_2 und H_2O unter Abscheidung einer bestimmten Anzahl von Kohlenstoffatomen zerfallen.

Für die Verbindungen, die neben der Entwicklung von CO_2 und H_2O einen bestimmten Prozentsatz Kohle ausscheiden, ergeben sich gleichfalls gerade Linien.

Die Anwendbarkeit des graphischen Verfahrens ist durchaus nicht auf die bisher besprochenen Umsetzungen beschränkt. Der Übergang von jedem Schnittpunkt zweier atomistischen Strahlen zu einem anderen drückt einen bestimmten chemischen Prozess aus.

Auch das allgemeine Zusammenstrahlen der Linien für die homologen Reihen im Punkte E lässt sich als Ausdruck für bestimmte chemische Vorgänge auffassen. So würden z. B. die Verbindungen der Linie FE, die Alkohole $C_n H_{2n+2} O$ durch „Wasserabspaltung" übergehen in Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$, deren Ort eben der Punkt E ist. Wie gross n auch sein mag, so kann natürlich der Alkohol als solcher zwar der prozentischen Zusammensetzung nach dem Punkt E ziemlich nahe kommen, wird ihn aber nie wirklich erreichen. Der Sprung zum Punkte E ist nur unter Wasserabspaltung möglich.

Die besprochene Reaktion wird zumeist für Äthylalkohol angegeben, der beim Erwärmen mit Schwefelsäure $C_2 H_4$, aber auch seine Polymeren giebt.

Die Polymerisationsneigung ist sonst bei $C_2 H_4$ nicht so bedeutend wie bei den anderen Gliedern der Reihe. Die Neigung zur Vervielfachung des Moleküls herrscht auch auf der Linie EJ. Der Punkt J stellt nicht nur den Formaldehyd dar, sondern auch alle seine Polymeren, von denen die Hexosen und Pentosen besonders wichtig sind. Typisch ist ferner für die Linie die Kondensation des Acetaldehyds zu Aldol.

Für die Verbindungen links von EK' ist für die Überführung in $C_n H_{2n}$ ausser der Sauerstoffabspaltung eine Wasserstoffzufuhr notwendig.

7. Weitere Eigenschaftslinien des graphischen Feldes.

Das hier angewandte graphische Verfahren lässt sich auch noch, wie bemerkt, zur Erläuterung physikalischer Eigenschaften verwenden. Wir beschränken uns auf die Betrachtung der „Dampfdichte", die neben der Masse den einfachsten Fall einer „additiven" Eigenschaft[1]) darstellt. Sie ist für uns noch darum besonders geeignet, weil der Einfluss der Isomerieverhältnisse, der in dem graphoprozentischen Felde nicht zur Darstellung gebracht werden kann, für sie gleich null ist.

Die Betrachtung über die Dampfdichte der Verbindungen $C_n H_m O_p$ lässt sich zweckmässigerweise mit derjenigen des allgemeinen Falles einer ternären Verbindung verbinden. Die Bezeichnung ergiebt sich aus folgender Aufstellung:

Elemente:	E'	E''	E'''
Anzahl der Atome:	m	n	p
Atomgewichte:	d	e	f
Prozente:	x	y	z

[1]) Siehe Ostwald, Allgem. Chemie; im Grundriss 2. Aufl., S. 37.

Wenn wir das Molekulargewicht mit $2a$ bezeichnen, dann ergiebt sich für die Dampfdichte, bezogen auf Wasserstoff $= 1$, folgende Beziehung:

$$2a = md + ne + pf. \qquad \text{(XXVIII)}$$

Die Umrechnung für das graphochemische Feld vermitteln die Gleichungen

$$2a : pf = 100 : z \qquad \text{(XXIX)}$$

und

$$x + y + z = 100. \qquad \text{(XXX)}$$

Es ergiebt sich:

$$\frac{x}{100 - 50pf : a} + \frac{y}{100 - 5pf : a} = 1. \qquad \text{(XXXI)}$$

Die Axenabschnitte sind, wie die Gleichung (XXXI) zeigt, beide gleich. Die entsprechende Linie verläuft also unter einem Winkel von 45° durch das graphische Feld. Es zeigt sich ferner, dass die polymeren Verbindungen dieselbe Linie ergeben. Wenn der Wert von p durch Polymerisation auf das Doppelte steigt, so verdoppelt sich auch der Wert von a. Der Bruch $p : a$ bleibt aber konstant, mithin auch der Nenner in der Gleichung (XXXI).

Wenn nun auch die Dampfdichte nicht als solche im graphochemischen Felde zum Ausdruck gebracht werden kann, so ergiebt uns die Gleichung (XXXI) doch wenigstens alle Verbindungen, deren Dampfdichte einen bestimmten gemeinschaftlichen Teiler haben.

Um die in Rede stehende Gleichung auf die Verbindungen $C_n H_m O_p$ anwenden zu können, müssen wir $f = 16$ setzen. Für die beiden in der Figur dargestellten Fälle ist ferner $a = 16p$ bezw. $= 32p$ gesetzt. Die erste Linie zeigt uns auch gleichzeitig alle Verbindungen mit 50% Sauerstoff an, da für dieselben $x + y = 50$ ist. Die zweite Linie giebt alle Verbindungen mit 25% Sauerstoff an, da für sie $x + y = 75$ ist.

Will man die Dampfdichtebeziehungen im graphischen Felde von ihrer Mehrdeutigkeit befreien, so muss man die Darstellung auf Verbindungen von einer konstanten Anzahl Sauerstoffatome beschränken.

8. Graphische Darstellung des Zusammenhangs der prozentischen Zusammensetzung, der Molekularformel und der „Dampfdichte“ für die Kohlenwasserstoffe.

Von den Kohlenwasserstoffen $C_n H_m$ ist schon in den früheren Abschnitten als Grenzfällen der Verbindungen $C_n H_m O_p$ die Rede gewesen. Dieselben lassen sich jedoch als besonderes Gebiet graphisch in viel besserer Weise behandeln.

Wir suchen zunächst die Bedingungsgleichung zwischen der prozentischen Zusammensetzung, der Atomanzahl n bezw. m und der Dampfdichte a, bezogen auf Wasserstoff $= 1$. Dann ist das Molekulargewicht mit $2a$ zu bezeichnen.

Es enthalten

$2a$ Teile $12n$ Teile Kohlenstoff
100 „ x „ „

$$ax = 600n. \qquad \text{(XXXII)}$$

In entsprechender Weise ergiebt sich für die y Wasserstoffprozente die Gleichung

$$ay = 50m. \qquad \text{(XXXIII)}$$

Für die graphische Darstellung können wir nicht, wie früher das Wertepaar x und y als die beiden Veränderlichen verwenden. Der eine Wert ergiebt sich ja stets aus dem anderen als Rest von Hundert.

Es sind aber für die Veränderlichen noch eine Anzahl anderer Kombinationen möglich, wie m und n, a und x, n und x. Keine von diesen Zusammenstellungen ist jedoch als besonders vorteilhaft zu empfehlen.

Wenn wir m und n als Veränderliche wählen, so erhalten wir zwar für die verschiedenen Bedingungen gerade Linien, aber die Liniensysteme liegen für die Klarheit des Bildes nicht günstig zu einander.

Wählen wir a und x als Veränderliche, so bekommen wir zwar ein klares Bild, aber wir brauchen, um die atomistische Zusammensetzung graphisch darzustellen, zwei Systeme gleichseitiger Hyperbeln und für die homologen Reihen noch ein drittes System.

Ähnlich liegt die Sache im dritten Falle.

Wir schlagen deshalb einen ganz anderen Weg ein. Die Kohlenwasserstoffe $C_n H_m$ lassen sich auch darstellen durch die Formel

$$C_n H_{2n-2d}.$$

In dem Grenzfall $d = -1$ geht dieser Ausdruck über in die Formel für die Grenzkohlenwasserstoffe:

$$C_n H_{2n+2}.$$

Fassen wir n und d als die Veränderlichen auf, so erhalten wir für die homologen Reihen eine Schar von Geraden, parallel der n-Axe.

Die Grenzen des Feldes sind leicht festzustellen. Die Bedingung $d = -1$ giebt uns die Grenze links der n-Axe mit dem Endpunkt für den Grenzfall CH_4.

Weitere Grenzpunkte ergeben uns die Verbindungen C_2H_4 und C_2H_2. Von da aus verläuft die Grenze nach rechts entsprechend der

allgemeinen Formel $C_n H_2$. Für alle Verbindungen derselben ist

$$2n - 2d = 2, \quad n - d = 1. \tag{XXXIV}$$

Parallel mit der durch diese Gleichung ausgedrückten Linie verlaufen die Linien für $C_n H_4$, $C_n H_6$, $C_n H_8$ ..... Sie sind jedoch in die Figur nicht eingetragen.

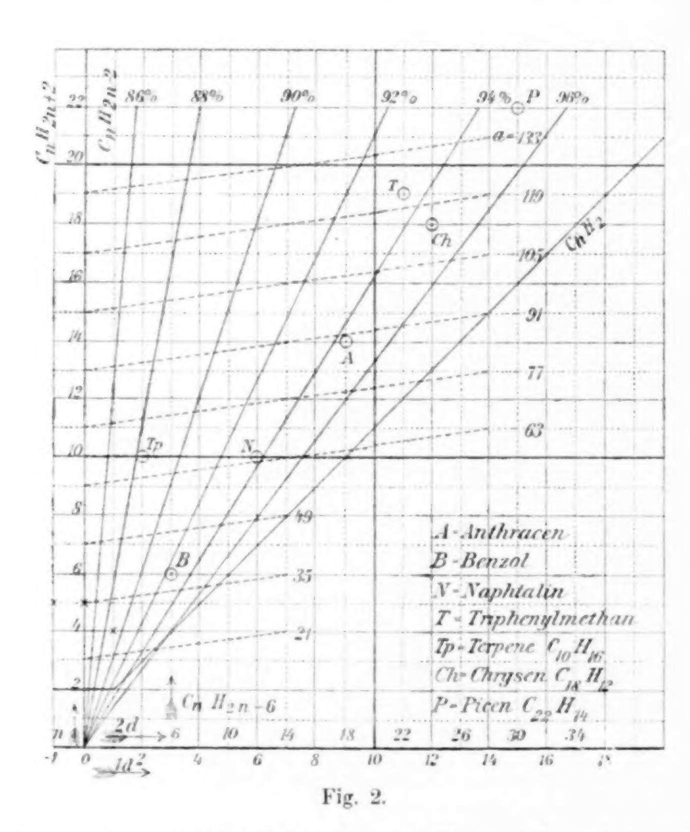


Fig. 2.

Für die Dampfdichte, bezogen auf Wasserstoff = 1, ergiebt sich fast unmittelbar:

$$a = 7n - d. \tag{XXXV}$$

Für $d = 0$ wird einfach $a = 7n$. Die Gleichheitslinien der Dampfdichte, die in der Figur in unterbrochenen Strichen ausgeführt sind, steigen von den Punkten der n-Axe aus ganz allmählich nach rechts und zwar bei sieben Einheiten nach rechts nur um eine Einheit nach oben.

Wir müssen jetzt noch das System der isoprozentischen Linien entwickeln. Jede der Linien hat eine doppelte Bedeutung. So zeigt die Linie für alle Kohlenwasserstoffe mit 90 % Kohlenstoff auch gleichzeitig einen Wasserstoffgehalt von 10 % an. Aus der Proportion

$$\frac{14n-2d}{2n-2d}=\frac{100}{y} \qquad \text{(XXXVI)}$$

ergiebt die Umrechnung

$$\frac{d}{n}=\frac{100-7y}{100-y}=\frac{100-7y}{x}. \qquad \text{(XXXVII)}$$

Für $y=100:7$, bezw. $x=600:7$ wird $d=0$. Dieser Zusammensetzung entsprechen die Verbindungen C_nH_{2n}, die Olefine, deren geometrischer Ort die n-Axe selbst ist. Links von dieser Axe liegen die Grenzkohlenwasserstoffe, deren Molekularformel schon allein durch die prozentische Zusammensetzung eindeutig bestimmt ist. Für dieselben sind deshalb die isoprozentischen Linien nicht weiter ausgeführt. Auch die Gleichheitslinien der Dampfdichte sind nicht bis zur Grenze durchgeführt.

Für $x \geq 600:7$ (85·71 . . . .) ist zur Auswertung der Molekularformel eines Kohlenwasserstoffs neben der „Elementaranalyse" unbedingt die Dampfdichtebestimmung oder eine andere entsprechende Beobachtung notwendig. Will man bei der Berechnung[1]) das „graphische Verfahren" anwenden, so gelten für das hier entwickelte Schema die schon bei anderen Gelegenheiten entwickelten Gesichtspunkte.

In dem graphischen Felde der Kohlenwasserstoffe sind die Orte einzelner Kohlenwasserstoffe durch besondere Zeichen (Kreuze und Kreise) hervorgehoben. Die Kreuze geben uns für die ersten drei homologen Reihen diejenigen Glieder an, von denen ab die Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr gasförmig, sondern flüssig sind. Die Grenze gilt jedoch nicht gleichzeitig für alle Isomerien der angezeigten C-H-Kombinationen.

Des weiteren sind noch einige besonders wichtige oder interessante Kohlenwasserstoffe im Felde markiert. Das Triphenylmethan hat wegen seiner Bedeutung für die Theorie der Farbstoffe und der Farbenreaktionen, was ich an anderer Stelle behandelt habe, hier die besondere Berücksichtigung erfahren.

Picen und Chrysen sind interessant als Vertreter der H-armen Kohlenwasserstoffe mit hohem Molekulargewicht.

[1]) Vergl. M. M. Richter, Tabellen der Kohlenstoff-Verbindungen 1884, 486.

Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Konstitution derselben.

Von

Paul Walden.

III. Teil: Monokarbonsäuren.

Durch die Aufstellung eines einfachen mathematischen Ausdrucks für die Affinitätskonstanten organischer Säuren, sowie durch die Ausarbeitung einer schnell handzuhabenden Methode zur Ermittelung dieser Konstanten hat W. Ostwald den organisch arbeitenden Forschern ein wohl zu beachtendes Werkzeug zur Erforschung von Konstitutionsfragen übermittelt. Die bis jetzt schon erhaltenen Resultate berechtigen zu dem Wunsch und der Hoffnung, dass diese Methode zur Erschliessung der Konstitution in den Kreisen der synthetischen Forschung immer weitere Verbreitung und Anwendung finden möge.

In seinen umfangreichen Untersuchungen [1]) über die elektrische Leitfähigkeit und die daraus abgeleiteten Affinitätskonstanten organischer Säuren hat Ostwald an zahlreichen Repräsentanten die Brauchbarkeit seiner Methode sowohl geprüft, als auch deren Befähigung zur Lösung von verworren erscheinenden Momenten in der Konstitution erwiesen.

Welche schätzenswerten Dienste diese Methode bei dem Studium der mehrfach substituierten Bernsteinsäuren geleistet hat, habe ich schon früher [2]) darzulegen Gelegenheit gehabt; wie durch die Daten der elektrischen Leitfähigkeit selbst ganze Gruppen von vollständig verkannten Verbindungen aufgeklärt werden können, habe ich an dem Beispiel der Tetrinsäure, Oxytetrinsäure, Hydroxytetrinsäure und ihren Homologen zu zeigen versucht [3]).

In der nachfolgenden Mitteilung — über deren technische Einzelheiten in den schon citierten Abhandlungen das Nähere nachzusehen ist

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 170 ff.
[2]) Diese Zeitschr. **8**, 460 ff.
[3]) Berl. Ber. **24**, 2025.

und die sich ganz an die dort gemachten Voraussetzungen anschliesst — werden die Messungen an Derivaten der Essig-, Propion-, Butter- und Isobuttersäure gegeben. Durch die geringe Zahl der Muttersubstanzen und durch die mannigfaltigen Variationen in den Substituenten, sowie in deren Stellungen erheischten diese Verbindungen ein hohes Interesse. Die meisten gemessenen Objekte entstammten dem hiesigen Laboratorium und finden sich in den Abhandlungen von Herrn Prof. Dr. Bischoff und seinen Mitarbeitern[1]) ausführlich beschrieben; zum besseren Verständnisse der hier dargelegten Resultate sei daher immer auf jene Darstellungen verwiesen.

1. Derivate der Essigsäure.

Tab. 1. Anilidoessigsäure, $C_6H_5NH.CH_2COOH$.

M = 151. Fp. 127—28°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	22·63	6·36	0·0034
256	32·84	9·23	0·0037
512	46·39	13·03	0·0038
1024	63·50	17·84	0·0038

$\mu_\infty = 356$
$K = 0{\cdot}0038$.

Tab. 2. Acetanilidoessigsäure, $C_6H_5N.CH_2COOH$ (am N: CH_3CO).

M = 193. Fp. 194—95°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
200	72·50	20·37	0·0260
400	97·71	27·45	0·0260
800	129	36·24	0·0257
1600	168	47·2	0·0264

$\mu_\infty = 356$
$K = 0{\cdot}0260$.

Tab. 3. Chloracetanilidoessigsäure, $C_6H_5N.CH_2COOH$ (β, α; am N: $CH_2Cl.CO$, δ, γ).

M = 227·5. Fp. 130°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
200	81·60	22·99	0·0343
400	108·1	30·45	0·0333
800	143	40·28	0·0340
1600	182	51·3	0·0337

$\mu_\infty = 355$
$K = 0{\cdot}0340$.

[1] Berl. Ber. **25**, 2270 ff.

Tab. 4. Bromacetphenylglycin, $C_6H_5.N(CH_2Br.CO)—CH_2COOH$.

M = 272. Fp. 152.

v	μ	100 m	100 k
200	81·40	22·93	0·0340
400	108	30·42	0·0333
800	142	40·00	0·0333
1600	180	50·71	0·0326

$\mu_\infty = 355$
$K = 0{\cdot}0340$.

Tab. 5. Acetbromanilidoessigsäure, $\frac{C_6H_4Br}{CH_3CO}>N—CH_2COOH$.

M = 272. Fp. 176—77°.

300	89·0	25·07	0·0280
600	120	33·80	0·0288
1200	156	43·94	0·0287

$\mu_\infty = 355$
$K = 0{\cdot}0285$.

Diese Säure verdanke ich Herrn Prof. Dr. Paal-Erlangen.

Überblicken wir kurz die erhaltenen Daten: die Konstante der Essigsäure ist von Ostwald $K = 0{\cdot}00180$ ermittelt worden, durch die Einführung des „basischen“ Anilinrestes ist also die Essigsäure in eine um das 2·1fache stärkere Säure übergegangen, deren stark saure Funktionen sich auch darin äussern, dass sie sich scharf titrieren lässt. Wird nun in das Phenylglycin noch ein Acetylrest eingeführt, so wird die Konstante der Essigsäure um fast das 15fache gesteigert und die Acetanilidoessigsäure ist fast doppelt so stark, als die Glykolsäure ($K = 0{\cdot}0152$). Die Ersetzung eines Wasserstoffs in dem Acetylrest durch Chlor oder Brom hat die gleiche Wirkung, und zwar nur eine geringe Erhöhung (1 : 1·3) zur Folge, wegen der weiten Entfernung (δ-Stellung) des Halogens. Fast ohne Einfluss ist die Brom-Substitution im Benzolkern, indem für die Acetbromanilidoessigsäure K sich nur im Verhältnis von 0·0260 : 0·0285 erhöht hat, woraus geschlossen werden muss, dass beim Bromieren der Acetanilidoessigsäure das Brom nicht in die *o*-, sondern höchst wahrscheinlich in die *p*-Stellung getreten ist.

Tab. 6. *o*-Toluidoessigsäure, $o\text{-}C_7H_7NH.CH_2COOH$.

M = 165. Fp. 148—49°.

200	34·74	9·84	0·0054
400	50·00	14·16	0·00584
800	68·65	19·45	0·00587
1600	93·0	26·35	0·00589

$\mu_\infty = 353$
$K = 0{\cdot}00587$.

Tab. 7. Acet-o-Toluidoessigsäure, $o\text{-}C_7H_7N-CH_2COOH$.
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3CO$

M = 207. Fp. 210—212°.

v	μ	100 m	100 k
194	65·08	18·49	0·0216
388	88·64	25·18	0·0219
776	118·2	33·58	0·0219
1552	152·3	43·27	0·0213

$\mu_\infty = 352$
$K = 0{\cdot}0219.$

Im Vergleich zu den Anilinsubstituierten ist die o-Toluidoessigsäure stärker, die Acet-Toluidosäure jedoch schwächer als jene.

Interessante Verhältnisse bot die p-Toluidoessigsäure dar.

Ein nach Schwebels Verfahren dargestelltes Präparat gab folgende Zahlen:

Tab. 8. p-Tolylglycin von Schwebel, $C_9H_{11}NO_2$. M = 165. Fp. 168—69°.

202	32·46	9·20	0·0046
404	37·34	10·58	0·0031
808	43·44	12·31	0·0021

$\mu_\infty = 353$
$K = ?$

Aus dem Gange der K-Werte liess sich schliessen, dass das vorliegende Präparat sehr stark verunreinigt sein musste, indessen war auffallend, dass der Titer der Lösung verhältnismässig gut stimmte — es war die Lösung durch gewogene Substanz auf 200 l berechnet, statt dessen ergab die Titration 202 l. — Wiederholt gereinigte, sowie neu dargestellte Proben gaben den Schmelzpunkt 166—67° und für die Leitfähigkeit Werte, die von den obigen kaum differierten, so dass an der Einheitlichkeit und Reinheit der Substanz nicht gezweifelt werden durfte. Es lag dann nur noch die Annahme vor, dass — da der Titer stimmte — die Formel des Körpers zu verdoppeln und derselbe wegen des geringen Anwachsens der μ-Werte und somit der Abnahme der K-Werte als ein saures Salz einer zweibasischen Säure zu betrachten war. Dieser Körper kann daher nicht das Paratolylglycin, wie Schwebel angiebt und nach ihm mehrere Forscher angenommen haben, repräsentieren.

Diese Resultate gaben nun den Herren Professor Dr. Bischoff und Dr. Hausdörfer die Veranlassung, die Darstellung des wahren p-Tolylglycins auf einem andern Wege zu versuchen, wobei der nachfolgende Körper resultierte.

Tab. 9. p-Tolylglycin von Bischoff-Hausdörfer. p-$C_7H_7NH.CH_2COOH$.

M = 165. Fp. 112—114°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
200	17·70	5·01	0·0013
400	26·67	7·56	0.0015
800	39·20	11·10	0·0017

$\mu_\infty = 353$
$K = 0·0015$.

Die Titration ergab vollkommene Reinheit der Substanz, und die genügende Konstanz der K-Werte lässt wohl die Annahme als richtig erscheinen, dass nur das p-Tolylglycin obiger Forscher das echte ist; dass die Konstante ($K = 0·0015$) geringer als bei dem Phenyl- und o-Tolylglycin ist, hat hierbei nichts zu bedeuten, indem im Verlaufe dieser Mitteilungen sich als Regel ergeben wird, dass die p-Toluido-Derivate stets von den Anilido- und o-Toluidoabkömmlingen übertroffen werden.

Tab. 10. Acetyl-p-Tolylglycin, p-$C_7H_7N - CH_2COOH$.

M = 207. Fp. 175—76°.

200	66·50	18·89	0·0220
400	89·70	25·48	0·0218
800	120	34·09	0·0220

$\mu_\infty = 352$
$K = 0·0219$.

Der Untersuchung wurden unterworfen: ein von Herrn Professor Dr. Paal gütigst überlassenes Präparat, sowie ein in der Abhandlung der Herren Bischoff und Hausdörfer beschriebenes; beide, am selben Thermometer gemeinsam untersucht, zeigten den Schmelzpunkt 175—76° und sind auch in Bezug auf die Leitfähigkeit identisch. — Während die o-Toluidoessigsäure nahezu 4mal so stark wie die p-Säure ist, zeigen die beiden acetylierten Säuren eine vollständige Übereinstimmung in den K-Werten. Durch die Einführung des Acetylrestes sind die individuellen Wirkungen des p- und o-Toluidinrestes ganz paralysiert worden, ein Verhalten, welches uns später noch wiederholt entgegentreten wird.

Tab. 11. α-Naphtylglycin, α-$C_{10}H_7NH.CH_2COOH$.

M = 201. Fp. 199°.

1040	58·90	16·83	0·0033
2080	78·1	22·32	0·0031

$\mu_\infty = 350$
$K = 0·004$.

Von dem α-Naphtylglycin konnten wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser nur die obigen Konzentrationen gemessen werden; $v = 1040$ drückt zugleich die Löslichkeit von 1 Grammmolekel in Litern aus, oder — auf ein Gramm des Glycins berechnet — sind 5200 Teile Wasser nötig zum Lösen von einem Gramm bei 25°.

Tab. 12. Acet-α-Naphtylglycin, α-$C_{10}H_7 - N - CH_2COOH$ (N–CH_3CO).

M = 243. Fp. 156°.

v	μ	100 m	100 k
283	74·70	21·47	0·0207
566	101·0	29·02	0·0209
1132	132	37·93	0·0205

$\mu_\infty = 348$
$K = 0{\cdot}0207$.

Tab. 13. β-Naphtylglycin, β-$C_{10}H_7NH.CH_2COOH$.

M = 201. Fp. 133—36°.

v	μ	100 m	100 k
560	58·10	16·60	0·0059
1120	74·15	21·19	0·0051

$\mu_\infty = 350$
$K = 0{\cdot}006$.

Nach der obigen Verdünnung berechnet sich die Löslichkeit bei wie 1:2800.

Tab. 14. Acet-β-Naphtylglycin, β-$C_{10}H_7N - CH_2COOH$ (N–CH_3CO).

M = 243. Fp. 172°.

v	μ	100 m	100 k
500	100·7	28·94	0·0236
1000	135	38·82	0·0246

$\mu_\infty = 348$
$K = 0{\cdot}0241$.

Im Anschluss seien noch einige weitere Derivate der Essigsäure behandelt.

Tab. 15. Phenylimidodiessigsäure, $C_5H_5N<^{CH_2COOH}_{CH_2COOH}$.

M = 209. Fp. 150—55°.

v	μ	100 m	100 k
210	184	52·27	0·273
420	224	63·64	0·265
840	262	74·5	0·259

$\mu_\infty = 352$
$K = 0{\cdot}273$.

Trotzdem die Karboxylgruppen zu einander in der γ-Stellung stehen, analog wie in der Glutarsäure, ist die Säure ausserordentlich stark, ja sogar stärker, als die Malonsäure ($K = 0{\cdot}163$) mit ihren in der α-Stellung befindlichen Karboxylgruppen; andrerseits ähnelt diese Säure ja insofern der Malonsäure, als beide nicht schwierig die CO_2-Gruppe abgeben.

Dieser hohe Wert von K lässt sich daher nur erklären, wenn man, analog, wie es für die γ-Oxykarbonsäure gilt, eine — durch den Stickstoff als Bindeglied bewirkte — sehr grosse Annäherung der beiden Karboxylgruppen annimmt; andrerseits würde dann erwartet werden können, dass die Säure ziemlich leicht ein Anhydrid giebt, was durch Versuche ja auch sich bestätigt hat.

Tab. 16. o-Tolylimidodiessigsäure, $o\text{-}C_7H_7N{<}^{CH_2COOH}_{CH_2COOH}$.

M = 223. Fp. 158—62°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
206	167	47·58	0·209
412	207	58·98	0·206
824	243	69·24	—
1648	278	79·0	—

$\mu_\infty = 351$
$K = 0{\cdot}209$.

Gleichzeitig mit dem Schwebelschen Pseudo-p-Tolylglycin lag mir auch die aus demselben gewonnene p-Tolylimidodiessigsäure zur Messung vor; das untersuchte Präparat zeigte den in der Litteratur[1]) angegebenen Schmelzpunkt (139—46°). Die Messung ergab folgendes:

Tab. 17. p-Tolylimidodiessigsäure aus Schwebels Glycin.

M = 223. Fp. 139—46°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
290	64·10	18·26	0·0144
580	72·45	20·64	0·00926

$\mu_\infty = 351$

Diese Daten konnten nur dahin interpretiert werden, dass — wie das Schwebelsche p-Tolylglycin — so auch die daraus gewonnene p-Tolylimidodiessigsäure **nicht** die ihr zugeschriebene Konstitution besitzt, sondern wegen des kleinen K-Wertes und seiner rapiden Abnahme eine salzartige Verbindung darstellte. Daraufhin wurde nun von Herrn Prof. Dr. Bischoff und Dr. Hausdörfer mit der neuen Darstellung des echten p-Tolylglycins auch die Gewinnung der echten p-Tolylimido-

[1]) Berl. Ber. **23**, 2001.

diessigsäure angestrebt und das l. c. p. 2285 beschriebene Präparat mir zur Untersuchung übergeben.

Tab. 18. *p*-Tolylimidodiessigsäure, $p\text{-}C_7H_7N{<}{CH_2COOH \atop CH_2COOH} + {}^1/_2 H_2O$

von Bischoff-Hausdörfer.

M = 223, Zersetzungspunkt 100°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
300	173·3	43·0	0·143
600	206	58·7	—

$\mu_\infty = 351$

$K = 0{\cdot}15.$

Im Vergleich mit der *o*-Tolylimidodiessigsäure ist gemäss den schon gemachten Erfahrungen das *p*-Derivat etwas schwächer, indessen darf wohl kaum daran gezweifelt werden, dass es die echte erwartete Dikarbonsäure ist. Die Säure ist höchst unbeständig, nicht allein in fester Form, wo sie zähfähig und braun wird, unter Abscheidung einer nach den aromatischen Basen riechenden Substanz, sondern sofort beim Kochen in wässriger Lösung. Obige Verdünnungen wurden daher durch schnelles Lösen der gewogenen Substanz in auf 25° vorgewärmtem Wasser dargestellt und sofortige Weiteruntersuchung angeschlossen.

Tab. 19. *α*-Naphtylimidodiessigsäure, $\alpha\text{-}C_{10}H_7N{<}{CH_2COOH \atop CH_2COOH}$.

M = 259. Fp. 133—34°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
212	96·0	27·59	0·050
424	129	37·07	0·0515
848	166	47·70	0·0513

$\mu_\infty = 348$

$K = 0{\cdot}051.$

Tab. 20. *β*-Naphtylimidodiessigsäure, $\beta\text{-}C_{10}H_7N{<}{CH_2COOH \atop CH_2COOH}$.

M = 259. Fp. 182—83°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
200	173	49·70	0·246
400	212	60·9	0·238
800	248	71·3	—

$\mu_\infty = 348$

$K = 0{\cdot}246.$

Die *α*-Säure krystallisiert bekanntlich mit Benzol (Berl. Ber. **23**, 2004); zur Untersuchung wurde ein bei 90—100° getrocknetes Präparat verwendet. Auffallend ist der geringe Wert von *K*, welcher sogar kleiner, als der für *p*-Tolylimidodiessigsäure erhaltene ist, während doch das *α*-Naphtylglycin stärker ist als das *β*-Tolylglycin. Da spezielle, indessen

erfolglose Versuche zur Darstellung eines Anhydrids der α-Naphtylimidodiessigsäure gezeigt haben, dass dieselbe eine höchst labile Verbindung ist und bei der Reaktion mit Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid u. a. m., sowie beim Erhitzen für sich tief eingreifende Veränderungen erleidet, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sowohl schon beim Trocknen als auch bei dem unter Erwärmen vollzogenen Lösen die Substanz irgendwelche Zersetzungen erfahren hat. — Die K-Werte der β-Naphtylimidodiessigsäure ordnen sich hingegen sehr wohl den schon mitgeteilten Dikarbonsäuren ein, und zwar:

Phenylimidodiessigsäure,	Fp. 150—55°,	$K = 0.273$.
β-Naphtyilmidodiessigsäure,	Fp. 182—83°,	$K = 0.246$.
o-Toluidodiessigsäure,	Fp. 158—62°,	$K = 0.209$.
p-Tolylimidodiessigsäure,	Fp. 100°,	$K = 0.15$.
α-Naphtylimidodiessigsäure,	Fp. 133—34°,	$K = 0.051$ (?). —

Hieran schliesse ich die Messungen an zwei von Herrn Prof. Dr. Conrad liebenswürdigst übermittelten Präparaten, nämlich der Äthylmethyl- und Diäthylessigsäure.

Tab. 21. Athylmethylessigsäure, $\frac{C_2H_5}{CH_3}{>}CH.COOH$.
M = 102. Sp. 175°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
16	5·76	1·63	0·00168
32	8·25	2·33	0·00174
64	11·54	3·26	0·00172
128	16·25	4·59	0·00173
216	22·48	6·35	0·00168
512	31·40	8·87	0·00169
1024	43·56	12·30	0·00169

$\mu_\infty = 354$
$K = 0{\cdot}00170$.

Tab. 22. Diäthylessigsäure, $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}CH.COOH$.
M = 116. Sp. 190°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
76	13·52	3·84	0·00202
152	19·03	5·41	0·00203
304	26·72	7·59	0·00205
608	36·91	10·49	0·00202
1216	50·50	14·35	0·00198

$\mu_\infty = 352$
$K = 0{\cdot}00203$.

Für die mit der Äthylmethylessigsäure isomere Valeriansäure ermittelte Ostwald die Konstante $K = 0{\cdot}00161$, während für die der

Diäthylessigsäure isomere Kapronsäure $K = 0{\cdot}00145$ gefunden wurde; beide eben mitgeteilten Säuren zeigen für K höhere Werte und lassen ein allmähliches Ansteigen, gerechnet von der Propionsäure an ($K = 0{\cdot}00134$), erkennen.

Tab. 23. Jodessigsäure, CH_2JCOOH.

M = 186. Fp. 82°.

v	μ	100 m	100 k
32	50·60	13·98	0·071
64	69·26	19·13	0·071
128	94·31	26·05	0·072
256	125·1	34·56	0·071
512	164·5	45·44	0·074
1024	207	57·18	0·075

$\mu_\infty = 362$

$K = 0{\cdot}075.$

Die Säure war durch Erhitzen von Eisessig mit Jod und Jodsäureanhydrid gewonnen worden. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform, welchem Ligroin zugefügt war, wurde sie in perlmutterglänzenden, grossen Blättchen erhalten, die den Schmelzpunkt 82° zeigten, wenn sie vorher geschmolzen und darnach erstarren gelassen waren.

Beim Vergleich mit den von Ostwald für die Chlor- und Bromessigsäure ermittelten Konstanten stellt sich die Reihenfolge also:

Essigsäure	H		J		Br		Cl
$K =$	0·00180	:	0·075	:	0·138	:	0·155
im Verhältnis von	1		42		77		86

Die Wirkung des Jods von der α-Stelle aus beträgt demnach nur die Hälfte der des Chlors und Broms; mit steigendem Atomgewicht nimmt also bei den drei Halogenen Chlor, Brom und Jod ihre Beeinflussung der aciden Funktionen einer Verbindung ab; in der β-Position sind jedoch Brom und Jod von nahezu gleicher Wirkung, wie solches aus der Untersuchung der β-Brom- und β-Jodpropionsäure resultiert. —

II. Derivate der Propionsäure.

Tab. 24. Anilidopropionsäure (Phenyl-α-Alanin), $C_6H_5\overset{H}{N}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$.

M = 165. Fp. 162°.

136	17·96	5·09	0·00201
272	25·35	7·18	0·00204
544	35·94	10·18	0·00212
1088	50·28	14·24	0·00217

$\mu_\infty = 353$

$K = 0{\cdot}0022.$

Tab. 25. Acetanilidopropionsäure, $C_6H_5N(COCH_3)—CH(CH_3)COOH$.

M = 207. Fp. 143°.

v	μ	100 m	100 k
128	41·78	11·87	0·0125
256	57·67	16·38	0·0125
512	78·62	22·34	0·0126
1024	105	29·83	0·0124

$\mu_\infty = 352$
$K = 0·0125$.

Tab. 26. o-Toluido-α-Propionsäure, o-$C_7H_7N(H)—CH(CH_3)COOH$.

M = 179. Fp. 115°.

v	μ	100 m	100 k
207	28·83	8·24	0·0036
414	41·75	11.93	0·0039
828	58·95	16·83	0·0041

$\mu_\infty = 350$
$K = 0·0039$.

Tab. 27. Acet-o-Toluidopropionsäure, o-$C_7H_7N(COCH_3)—CH(CH_3)—COOH$.

M = 221. Fp. 177°.

v	μ	100 m	100 k
300	55·70	16·01	0·0102
600	77·20	22·18	0·0105
1200	103	29·60	0·0104

$\mu_\infty = 348$
$K = 0·0104$.

Tab. 28. p-Toluido-α-Propionsäure, p-$C_7H_7N(H)—CH(CH_3)COOH$.

M = 179. Fp. 158.

v	μ	100 m	100 k
467	19·13	5·47	0·00068
934	27·00	7·71	0·00069

$\mu_\infty = 350$
$K = 0·00069$.

Tab. 29. Acet-*p*-Toluidopropionsäure, $p\text{-}C_7H_7N(COCH_3)\text{—}CH(CH_3)COOH$.

M = 221. Fp. 166°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
300	55·70	16·01	0·0102
600	77·00	22·13	0·0105
1200	103	29·60	0·0104

$\mu_\infty = 348$

$K = 0{\cdot}0104.$

Ist die Konstante der Propionsäure selbst geringer ($K = 0{\cdot}00134$) als die der Essigsäure ($K = 0{\cdot}00180$), so besteht dieses Verhältnis auch in den eben abgehandelten Derivaten; sowohl hier, wie bei der Essigsäure ist die Wirkung der Basen Anilin, *o*-Toluidin und *p*-Toluidin in folgender Abstufung:

p-Toluidin < Anilin < *o*-Toluidin;

hingegen werden hier wie dort die Unterschiede fast verwischt, falls man in sämtliche drei Amidosäuren den Acetylrest einführt.

Tab. 30. Anilido-β-Propionsäure, $C_6H_5\overset{H}{N}\text{—}CH_2.CH_2COOH$.

M = 165. Fp. 59—60°.

200	9·42	2·67	0·00037
400	13·47	3·82	0·00038
800	19·80	5·61	0·00042

$\infty = 353$

$K = 0{\cdot}00039.$

Tab. 31. *p*-Toluido-β-Propionsäure, $p\text{-}C_7H_7N{<}^{H}_{CH_2.CH_2COOH}$.

M = 179. Fp. 86°.

200	7·77	2·22	0·00025
400	9·83	2·81	0·00020
800	13·98	3·99	0·00021

$\mu_\infty = 350$

$K = 0{\cdot}00022.$

Gegenüber den α-Säuren sind diese zwei Repräsentanten der β-substituierten Propionsäure sehr schwache Säuren; das Verhältnis zwischen β- und α-Säuren ist bei

	β	:	α		
Anilin	0·00039	:	0·0022	=	1 : 5·6
p-Toluidin	0·00022	:	0·00069	=	1 : 3·1.

Während von der α-Stelle aus das Anilin stets erhöhend auf den Wert der Konstante in Bezug auf die Muttersubstanz wirkt und nur das p-Toluidin erniedrigt, üben von der β-Stelle aus beide eine starke Depression auf die Konstanten aus, und zwar

	Propionsäure	Anilido-β	p-Toluido-β
$K =$	0·00134	0·00039	0·00022.

Um die Beeinflussung der Konstanten durch ein und denselben Substituenten, aber von verschiedenen Positionen aus, noch weiter zu illustrieren, sollen folgende Verbindungen hier angeschlossen werden.

Tab. 32. α-Brompropionsäure, $CH_3CHBrCOOH$.

M = 153. Fp. 15—20°.

128	110·4	30·84	0·108
256	145·1	40·53	0·108
512	185·3	51·76	0·109
1024	225	62·85	—

$\mu_\infty = 358$
$K = 0·108.$

Tab. 33. β-Brompropionsäure, $CH_2Br.CH_2COOH$.

M = 153. Fp. 62·5°.

32	19·48	5·44	0·0098
64	27·10	7·57	0·0097
128	37·36	10·44	0·0095
256	51·42	14·36	0·0094
512	70·66	19·74	0·0095
1024	95·25	26·61	0·0094

$\mu_\infty = 358$
$K = 0·0098.$

Die α-Säure war nach Volhards Methode dargestellt und im Vakuum fraktioniert worden; die β-Brompropionsäure verdanke ich Herrn Dr. Lederer[1]). Beziehen wir die für diese Säuren ermittelten Konstanten auf den K-Wert 0·00134 der Propionsäure, so ergiebt sich, dass die Einführung des Broms eine bedeutende Erhöhung zur Folge hat, und zwar

in der α-Stellung — 0·00134 : 0·108 = 1 : 80, also um das 80fache,
in der β-Stellung — 0·00134 : 0·0098 = 1 : 7·3, also 7·3 fach.

Ebenfalls 80fach ist die Steigerung beim Übergang von Essigsäure zu Bromessigsäure; die Einführung von Jod in die β- Stellung hat in der β-Jodpropionsäure die Konstante um das 6·5fache — also ähnlich dem Brom — gesteigert; hingegen ist die Wirkung der OH-Gruppe in der β-Oxypropionsäure nur im Verhältnis von 1 : 2·3.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **42**, 384.

Tab. 34. α-α-Dibrompropionsäure, $CH_3C\begin{matrix} Br \\ COOH. \\ Br \end{matrix}$

M = 232. Fp. 61°.

v	μ	100 m	100 k
32	223	62·46	3·25
64	260	72·83	3·05
128	294	82·4	3·02
256	315	—	—
512	333	—	—
1024	345	—	—

$\mu_\infty = 357$
$K = 3{\cdot}3.$

Tab. 35. α-β-Dibrompropionsäure, $CH_2Br.CHBrCOOH.$

M = 232. Fp. 64°.

v	μ	100 m	100 k
32	131	36·69	0·665
64	166	46·50	0·632
128	208	58·26	0·636
256	247	69·19	—
512	284	—	—
1024	332	—	—

$\mu_\infty = 357$ $K = 0{\cdot}67.$

Beide eben citierte Säuren hat mir in höchst dankenswerter Weise Herr Prof. Dr. Tollens überlassen.

Durch die Einführung eines zweiten Bromatomes in die α-Brompropionsäure ist eine weitere Steigerung um das 30fache eingetreten, indessen — im Verhältnis zur Wirkung des ersten Bromatomes, dessen Einfluss das 80fache betrug — erheblich geringer. Die Substitution von zwei Wasserstoffatomen in der α-Stellung durch Brom hat demnach die Konstante der Propionsäure von 0·00134 auf 3·3, also um das 2460fache erhöht. In der α-β-Bibrompropionsäure ist — falls wir sie aus der α-Brompropionsäure uns entstanden denken — durch den Eintritt des Broms in die β-Stellung eine Erhöhung um das 6·1fache, also gegenüber der einfachen Substitution, die das Verhältnis 1 : 7·3 aufwies, nur um weniges geringer zu konstatieren.

Es soll noch angeführt werden, dass sowohl die α-α-, als auch die α-β-Bibrompropionsäure durch verdünntes Barytwasser mit Phenolphtalein sich scharf titrieren lassen.

Tab. 36. α-Nitrosopropionsäure, $CH_3C(=NOH)-COOH.$

M = 103. Fp. 176—78°.

v	μ	100 m	100 k
32	42·60	11·90	0·050
64	58·15	16·24	0·049

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	78·27	21·86	0·048
256	103·2	28·83	0·046
512	136	38·0	0·046
1024	173	48·3	0·044

$\mu_\infty = 358$ $K = 0·050$.

Die Säure war nach Meyer-Jannys[1]) Angaben dargestellt worden. Die Einführung der NOH-Gruppe hat, auf Grund der erhaltenen Werte, von der α-Stelle aus eine Steigerung der Konstanten um das 37 fache herbeigeführt.

Tab. 37. β-Nitropropionsäure, $CH_2(NO_2).CH_2COOH$.

M = 119. Fp. 65—67°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	24·86	6·94	0·0162
64	34·26	9·57	0·0159
128	46·85	13·09	0·0154
256	63·30	17·68	0·0149
512	86·28	24·10	0·0150

$\mu_\infty = 358$
$K = 0·0162$.

Behufs Darstellung der Säure wurde genau nach Lewkowitsch' Angaben[2]) verfahren. Die Säure zeigte, aus Chloroform krystallisiert, den obigen Schmelzpunkt; einmal geschmolzen und wieder erstarrt lag er bei 66—67°.

Die Konstante der Propionsäure (0·00134) wird also durch Eintritt einer NO_2-Gruppe in die β-Stellung auf 0·0162, auf das 12 fache, gesteigert. Während die Wirkung des NOH-Restes nur etwa die Hälfte von der der Halogene (Cl, Br) beträgt, übertrifft die NO_2-Gruppe dieselben um über das 15 fache, — es erweist sich hiernach die NO_2-Gruppe in Bezug auf die acidifizierenden Fähigkeiten als erheblich überlegen selbst dem negativsten Halogen, dem Chlor. —

Die ausführlichen Untersuchungen[3]) der verschiedenen mono-, bi- und trialkylsubstituierten Bernsteinsäuren haben gezeigt, einen wie erheblichen Einfluss auf die Affinitätskonstanten die beiden Gruppen

$$\text{I: } \underset{\text{normal-}}{H.C - C_2H_5} \text{ und II: } \underset{\text{iso-}}{C{<}^{CH_3}_{CH_3}}$$

ausüben. So hatte sich ergeben, dass die asym. Dimethylbernsteinsäure (mit der Anordnung II, $K = 0·0080$) gegenüber den beiden symmetr.

[1]) Berl. Ber. **15**, 1527. [2]) Journ. f. pr. Ch. **20**, 169.
[3]) Diese Zeitschr. **8**, 461 ff.

Dimethylsäuren bedeutend schwächer, jedoch nur um ein geringes verschieden von der Äthylbernsteinsäure (Anordnung I, $K = 0.0085$) war; andrerseits jedoch wurden die beiden sym. Äthylmethylbernsteinsäuren ($K = 0.0201$, resp. 0.0207) bedeutend übertroffen von der Trimethylbernsteinsäure ($K = 0.0307$), desgleichen die beiden sym. Diäthylbernsteinsäuren ($K = 0.0245$, resp, 0.0343) von der Äthyldimethylbernsteinsäure ($K = 0.0556$). — Schon früher hatte Ostwald durch Messungen an der Normal- und Isobuttersäure nachgewiesen, dass für dieselben fast kein Unterschied in den Werten für die Konstanten nachzuweisen ist, indem für $K = 0.00149$, bezw. 0.00144 sich ergab. Orientierende Vorversuche hatten mich ferner belehrt, dass sowohl für die Bromisobuttersäure[1]) als auch die α-Oxynormalbuttersäure Werte erhalten werden können, die durchaus die normale Grösse, sowie eine grosse Annäherung der gleichen Substitutionsprodukte der Normal- mit der Isobuttersäure erkennen liessen. Nach all diesem erschien es von Wert, auch die Anilido-, *o*-Toluido- und *p*-Toluidoderivate der beiden Säuren einander gegenüberzustellen, um zu konstatieren, ob auch für diese ein gleicher Parallelismus existiert.

III. Derivate der α-Normalbuttersäure.

Tab. 38. Anilidobuttersäure, $C_2H_5-\underset{\underset{C_6H_5NH}{|}}{\overset{H}{C}}-COOH$.

M = 179. Fp. 140°.

v	μ	100 m	100 k
130	19·75	5·64	0·00260
260	29·05	8·30	0·00290
520	41·82	11·95	0·00312
1040	58·40	16·69	0·00321

$\mu_\infty = 350$
$K = 0.0031$.

Tab. 39. Acetanilidobuttersäure, $C_6H_5\underset{}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\overset{CO}{N}}}-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-COOH$.

M = 221. Fp. 119°.

v	μ	100 m	100 k
320	57·82	16·61	0·0104
640	80·65	23·18	0·0109
1280	109·6	31·49	0·0113

$\mu_\infty = 348$
$K = 0.0109$.

[1]) Dieselbe ist in wässeriger Lösung einer schnell verlaufenden Zersetzung unterworfen und soll in einer späteren Mitteilung ausführlicher behandelt werden.

Tab. 40. *o*-Toluidobuttersäure, $o\text{-}C_7H_7\overset{H}{N}-\underset{C_2H_5}{CH}-COOH$.

M = 193. Fp. 84°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
200	33·46	9·59	0·0051
400	47·40	13·67	0·0054
800	66·13	18·95	0·0055

$\mu_\infty = 349$
$K = 0{\cdot}0053$.

Tab. 41. Acet-*o*-Toluidobuttersäure, $o\text{-}C_7H_7\overset{CH_3 \cdot CO}{N}-\underset{C_2H_5}{CH}-COOH$.

M = 235. Fp. 116°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
290	52·17	14·99	0·0091
580	71·74	20·62	0·0092
1160	97·19	27·93	0·0093

$\mu_\infty = 348$
$K = 0{\cdot}0092$.

Tab. 42. *p*-Toluidobuttersäure, $p\text{-}C_7H_7\overset{H}{N}-\underset{C_2H_5}{CH}-COOH$.

M = 193. Fp. 153—56°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
287	18·50	5.30	0·00103
574	25·96	7·44	0·00104
1148	36·23	10·38	0·00105

$\mu_\infty = 349$
$K = 0{\cdot}00104$.

Tab. 43. Acet-*p*-Toluidobuttersäure, $p\text{-}C_7H_7\overset{CH_3 \cdot CO}{N}-\underset{C_2H_5}{CH}-COOH$.

M = 235. Fp. 149°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
300	56·40	16·21	0·0105
600	78·05	22·43	0·0108
1200	105	30·20	0·0109

$\mu_\infty = 348$
$K = 0{\cdot}0107$.

Anlässlich der Säure Tab. 42 sei angemerkt, dass die Konzentration $v = 287$ durch Sättigen der Lösung bei 25° hergestellt wurde, woraus sich für die Löslichkeit der Säure das Verhältnis 1 : 1500 ergiebt.

Die mitgeteilten Daten für K geben uns eine weitere Bestätigung des für die vorangegangenen Säuren Ermittelten: hier wie dort wirken erhöhend der Anilin- und *o*-Toluidinrest, erniedrigend jedoch der p-C_7H_7NH-Rest; durch Einführung der Acetylgruppe werden aber auch hier alle scharfen Unterschiede ausgeglichen, indem alle drei Acetylsäuren nahezu dieselben K-Werte aufweisen. Die etwas zurücktretenden Konstanten der Acet-*o*-Toluidobuttersäure haben ihre Ursache vermutlich in einer geringen Abspaltung von Essigsäure. Als letzte Säure sei hier noch mitgeteilt:

Tab. 44. α-Brombuttersäure, $C_2H_5-\underset{Br}{\overset{H}{C}}-COOH$.

M = 167.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
128	109	30·70	0·106
256	143	40·28	0·106
512	180	50·71	0·102
1024	218	61·41	—

$\mu_\infty = 355$
$K = 0·106.$

Das Präparat war durch fraktionierte Destillation aus einer von Kahlbaum gelieferten Brombuttersäure herausgetrennt und im Exsiccator neben Natronkali exponiert worden.

Die Konstante der *n*-Buttersäure ist nach Ostwalds Messungen $K = 0·00149$; hiernach hat der Ersatz des Wasserstoffs am α-Kohlenstoff durch ein Brom eine Steigerung von 0·00149 auf 0·106, d. h. auf das 71 fache zur Folge, also nur um ein weniges kleiner, als bei der Essig- und Propionsäure.

IV. Derivate der Isobuttersäure.

Durch Einwirkung von Anilin auf α-Bromisobuttersäureester und Verseifung des erhaltenen α-Anilidoisobuttersäureesters erhielt Bischoff[1]) eine Anilidoisobuttersäure, die nach ihren Eigenschaften sich als identisch erwies mit der von Tiemann[2]) an Aceton gewonnenen, α-Anilidoisobuttersäure genannten Verbindung. Mit der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit sämtlicher im hiesigen Laboratorium dargestellter Säuren beschäftigt, unterzog ich auch die ebengenannte Säure, deren Konstitution auf Grund der Tiemannschen Synthese bestens gesichert erschien, einer Messung und erhielt die nachstehenden Resultate.

[1]) Berl. Ber. **24**, 1045.
[2]) Ibid. **15**, 2042.

Tab. 45. Anilidoisobuttersäure, $C_6H_5NH.C_3H_6.COOH$.

M = 179. Fp. 178—82°.

v	μ	100 m	100 k
187	12·82	3·66	0·00075
374	18·51	5·29	0·00079
748	26·37	7·53	0·00082

$\mu_\infty = 350$
$K = 0·00079$.

Dieser Wert von K gab zu den folgenden Überlegungen Anlass:

1. Da die Konstanten der n-Buttersäure ($K = 0·00149$) und Isobuttersäure ($K = 0·00144$) fast identisch sind,
2. da, wie spezielle Messungen mich überzeugten, auch die beiden α-Bromsäuren nahezu gleiche K-Werte haben,
3. da ferner die α-Oxyisobuttersäure nach Ostwald die normale Konstante aufweist, und schliesslich
4. die Einführung des Anilinrestes in die α-Stellung sowohl in der Propion-, wie n-Buttersäure durchweg eine Steigerung, keinesfalls aber einer Erniedrigung, der Konstanten zur Folge hat, —

so konnte die Anilidoisobuttersäure, die nach der Bischoffschen Reaktion entstanden war, keine α-Säure sein, wegen der von den beobachteten Regelmässigkeiten abweichenden Grösse der Konstanten.

Eine weitere Stütze für diese Auffassung wurde mir gegeben durch die inzwischen hier auf gleichem Wege hergestellte o-Toluidoisobuttersäure, wie die nachfolgenden Zahlen beweisen:

Tab. 46. o-Toluidoisobuttersäure, o-$C_7H_7NH.C_3H_6.COOH$.

M = 193. Fp. 62°.

v	μ	100 m	100 k
200	10·62	3·04	0·00048
400	15·05	4·31	0·00049
800	21·15	6·06	0·00049

$\mu_\infty = 349$
$K = 0·00049$.

Da meine Messungen an der o-Toluidoessigsäure ($K = 0·0059$) und o-Toluidonormalbuttersäure ($K = 0·0053$) schon ergeben hatten, dass der o-Toluidinrest stets stärker erhöhend auf die Konstanten wirkt, als der Anilinrest und diese Erhöhung in der α-Stellung mehr als das 3fache beträgt, demnach die Konstante einer wahren α-Orthotoluidoisobuttersäure den Wert $K = 0·005$ erwarten liess, — so musste bei den obigen Resultaten der Messungen, die einen Wert $K = 0·0005$ ergeben hatten, mit vollem Recht die Stellung des o-Toluidinrestes am α-Kohlenstoff in Abrede gestellt werden.

Als drittes Beweismaterial diente die p-Toluidoisobuttersäure.

Tab. 47. p-Toluidoisobuttersäure, $p\text{-}C_7H_7NH.C_3H_6.COOH$.

M = 193. Fp. 195—96°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
200	3·1	0·89	0·000040
400	4·4	1·26	0·000040
800	6·5	1·86	0·000044

$\mu_\infty = 349$

$K = 0{\cdot}000041$.

Als viertes reihte sich die aus der vorigen Verbindung durch Acetylierung erhaltene Acetyl-p-Toluidoisobuttersäure an.

Tab. 48. Acetyl-p-Toluidoisobuttersäure, $p\text{-}C_7H_7N(COCH_3)-C_3H_6.COOH$.

M = 235. Fp. 206°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
386	31·15	8·95	0·00229
772	43·10	12·39	0·00227
1544	59·63	17·14	0·00230

$\mu_\infty = 348$

$K = 0{\cdot}00229$.

Die obige Konzentration ($v = 386$ l.) war die maximale, woraus sich für die Löslichkeit berechnet: bei 25° 1 : 1640.

Da nach den früher mitgeteilten Messungen die Acet-p-Toluido-n-Buttersäure $K = 0{\cdot}0107$ hat, so musste für eine α-substituierte Acet-p-Toluidoisobuttersäure ein diesem nahe stehender Wert erwartet werden, welcher Voraussetzung der oben mitgeteilte aus der Messung abgeleitete in keinerlei Weise Rechnung trug.

Alles dieses veranlasste mich — unter Zusammenfassung der an den obigen vier Säuren erhaltenen ganz abnormen Daten — die Möglichkeit der Formulierung dieser Säuren als α-Substitutionsprodukte zu verneinen. Dieses Resultat der Messungen an den genannten vier Säuren bewog, bezw. bestärkte die mit der Untersuchung dieser Erscheinungen beschäftigten Forscher in der Absicht, eine möglichst quantitative Aufarbeitung der Reaktionsprodukte durchzuführen, um vielleicht doch — trotz früherer, gegenteiliger Resultate[1]) — in den Mutterlaugen die Produkte des **normalen** Verlaufs der Reaktion aufzufinden, da es undenkbar erschien, dass keine α-derivierten Säuren bei der beschriebenen Einwirkung sich bilden sollten. Unter welchen Kautelen und

[1]) Berl. Ber. **24**, 1045.

mit welchen Erfolgen solches geschehen, möge in der detaillierten Abhandlung der Herren Prof. Dr. Bischoff und Dr. Mintz „Über die Derivate der α- und β-Anilidoisobuttersäure"[1]) nachgesehen werden; hier sei nur zum besseren Verständnis des Nachfolgenden angeführt, dass fast für jedes Derivat zwei isomere Formen aufgefunden werden konnten.

An dieser Stelle gilt es nur, chronologisch die durch die physikalischen Messungen aufgeworfenen entscheidenden Beweise gegen die Auffassung der betrachteten vier Säuren als α-Säuren darzulegen, um zugleich eine Illustration zu liefern, dass und wie durch gemeinsame Bearbeitung des synthetischen Forschungsgebietes durch physikalische und rein chemische Methoden beiderseits Gewinn und erfolgreiche Fingerzeige zu verzeichnen sind.

Von weiteren Derivaten wurden noch die folgenden untersucht:

Tab. 49. *o*-Toluidoisobuttersäure, $o\text{-}C_7H_7NH.C_3H_6.COOH$.

M = 193. Fp. 112°.

v	μ	100 m	100 k
200	9·41	2·70	0·00037
400	13·70	3·93	0·00040
800	19·70	5·65	0·00042

$\mu_\infty = 349$
$K = 0{\cdot}00040.$

Genauere chemische Untersuchungen haben ergeben, dass die unter Tab. 46 behandelte Säure keine reine Substanz dargestellt hat; vermutlich enthält sie geringe Mengen eines niedrig schmelzenden, aber stärker aciden Körpers, als die unter der vorstehenden Tabelle gemessene Verbindung.

Tab. 50. Anilidoisobuttersäure, $C_6H_5NH.C_3H_6.COOH$.

M = 179. Fp. 185°.

v	μ	100 m	100 k
200	4·87	1·39	0·000098
400	7·05	2·01	0·000104
800	10·2	2·93	0·000111

$\mu_\infty = 350$
$K = 0{\cdot}00010.$

Tab. 51. Anilidobuttersäure, Fp. 142°.

v	μ	100 m	100 k
200	26·95	7.70	0·0032
400	39·40	11·26	0·0036
800	56·37	16·11	0·0039

$\mu_\infty = 350$
$K = 0{\cdot}0036.$

[1]) Berl. Ber. **25**, 2326 ff.

Diese beiden Tabellen geben uns zugleich den Schlüssel zur Säure, Tab. 45: wenn der obigen Säure vom Fp. 185° und $K = 0{\cdot}00010$ eine nur geringe Menge der isomeren und niedrig schmelzenden (Fp. 142°) Säure mit $K = 0{\cdot}0036$ beigemengt war, so konnte der Schmelzpunkt erniedrigt (Fp. 178—182°) und der K-Wert erhöht ($K = 0{\cdot}00079$) werden.

Tab. 52. **Acet-o-Toluidoisobuttersäure**, $o\text{-}C_7H_7N(COCH_3)\text{—}C_3H_6.COOH$.

M = 235. Fp. 219°.

v	μ	100 m	100 k
480	33·50	9·63	0·0021
960	44·60	12·82	0·0020

$\mu_\infty = 348$
$K = 0{\cdot}0021.$

Aus der obigen, bei 25° gesättigten Lösung ($v = 480$ l) berechnet sich, dass 1 Teil dieser Säure zum Lösen 2040 Teile Wasser bedarf.

Tab. 53. **Acet-Anilidoisobuttersäure**, $\beta\text{-}C_6H_5N(COCH_3)\text{—}C_3H_6.COOH$.

(Structural formula printed above N: CH₃ | CH)

M = 221. Fp. 174°.

v	μ	100 m	100 k
295	29·71	8·54	0·0027
590	42·53	12·22	0·0029
1180	58·68	16·86	0·0029

$\mu_\infty = 348$
$K = 0{\cdot}0029.$

Tab. 54. **p-Toluidoisobuttersäure**, $p\text{-}C_7H_7NH.C_3H_6.COOH$.

M = 193. Fp. 150°.

v	μ	100 m	100 k
200	12·69	3·64	0·00069
400	17·58	5·04	0·00067
800	24·63	7·06	0·00067

$\mu_\infty = 349$
$K = 0{\cdot}00068.$

Tab. 55. **Acet-p-Toluidoisobuttersäure**, $p\text{-}C_7H_7N(COCH_3)\text{—}C_3H_6.COOH$.

M = 235. Fp. 146°.

v	μ	100 m	100 k
280	52·00	14·94	0·0094
560	71·87	20·65	0·0096
1120	96·32	27·68	0·0095

$\mu_\infty = 348$
$K = 0{\cdot}0095.$

Diese beiden, in Tab. 54 und 55 gegebenen Säuren sind isomer, aber keineswegs identisch mit den in den Tab. 47 und 48 gegebenen Verbindungen, Schmelzpunkte sowohl als auch die Konstanten von den einzelnen Paaren sind sehr evident verschieden.

Tab. 56. Acet-β-Naphtalidoisobuttersäure, $\beta\text{-}C_{10}H_7\,N(CO\,CH_3)-C_3H_6.COOH$.

M = 272. Fp. 188°.

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
800	42·99	12·39	0·00219
1600	59·36	17·11	0·00221

$\mu_\infty = 347$
$K = 0{\cdot}0022.$

In Bezug auf die Herstellung der Lösungen dieser und der vorhergehenden Acetylsäuren sei bemerkt, dass dieselben durch Lösen einer gewogenen Menge in einem genau bekannten Volumen Wasser herzustellen versucht wurden, wobei behufs schleunigerer Auflösung stark oder gelinde erwärmt werden musste. Zur Kontrolle wurde stets nachher noch mit $\frac{1}{30}$-normalem Barytwasser titriert und diese Titerangabe als die ausschlaggebende angesehen; hierbei gaben einzelne Acetylsäuren den berechneten Titer, andere jedoch zeigten eine grössere Konzentration, vermutlich in Folge von Essigsäureabspaltung, worauf auch wohl die geringeren Konstanten vornehmlich der Säure Tab. 55 zurückzuführen sind.

Diese sämtlichen Isobuttersäurederivate ordnen sich nun zum folgenden Bilde:

I. Gruppe:

Anilidoisobuttersäure, Fp. 185° . . . K = 0·00010.
o-Toluidoisobuttersäure, Fp. 112° . . . K = 0·00040.
p-Toluidoisobuttersäure, Fp. 196° . . . K = 0·000041.

Dazu gehörige Acetylsäuren:

Acetanilidoisobuttersäure, Fp. 174° . . . K = 0·0029.
Acet-o-Toluido „ „ Fp. 219° . . . K = 0·0021.
Acet-p-Toluido „ „ Fp. 206° . . . K = 0·0023.
Acet-β-Naphtalido „ Fp. 188° . . . K = 0·0022.

II. Gruppe:

Anilidoisobuttersäure, Fp. 142° . . . K = 0·0036.
p-Toluidoisobuttersäure, Fp. 150° . . . K = 0·00068.

Dazu gehörige Acetylsäure:

Acet-p-Toluidoisobuttersäure, Fp. 146° K = 0·0095.

Ein flüchtiger Blick überzeugt uns schon, dass hier offenbar zwei ganz scharf geschiedene Arten von Substitutionsprodukten der Isobuttersäure vorliegen, indem alle zur I. Gruppe zugezählten Verbindungen gegenüber denen der II. Gruppe bedeutend kleinere Konstanten aufweisen, welche sich auch in den acetylierten Produkten scharf ausgeprägt wiederfinden.

Da die Glieder der zweiten Gruppe durch ihre K-Werte den erwarteten α-Derivaten der Isobuttersäure wohl entsprechen — sie müssen den entsprechend substituierten α-Normalbuttersäurederivaten nahe kommen — die der ersten Gruppe Konstanten aufweisen, welche, wenn auch nicht gleich, so doch von gleicher Grössenordnung mit denen der β-substituierten Propionsäure sind: so erscheint es wohl gerechtfertigt, jene Repräsentanten der I. Gruppe als β-Isobuttersäure-, die Glieder der II. Gruppe alsdann aber als α-Isobuttersäurederivate aufzufassen.

Hiernach hätte die Anilidoisobuttersäure vom Fp. 185° und $K = 0{\cdot}00010$ die Konstitution:

$$C_6H_5NH.\overset{\beta}{C}H_2 - \overset{\alpha}{C}H.COOH,$$
$$CH_3 \diagup$$

während die zweite Säure vom Fp. 142° und $K = 0{\cdot}0036$ folgender Konfiguration entspräche:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_5NH - {}_{\alpha}C - COOH. \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Dass diese auf Analogieschlüssen in Bezug auf die physikalischen Konstanten aufgebauten Formeln der Wahrheit entsprechen, und dass auch chemische Beweise für die besprochene α- und β-Natur der beiden Klassen zur Geltung gebracht werden können, ist an dem schon citierten Ort, in der Abhandlung von Herren Prof. Dr. Bischoff und Dr. Mintz, dargethan worden.

Durch Destillation der in der obenstehenden I. Gruppe befindlichen Anilido-, o-Toluido- und p-Toluidosäuren, oder, um gemäss der eben wahrscheinlich gemachten Konstitution, kurz zu sagen, der β-substituierten Isobuttersäuren, erhält man in kaltem Wasser und wässerigen Alkalien schwer lösliche, indifferente Körper, die ihrem chemischen Verhalten nach als Anhydride oder Laktone aufgefasst werden konnten. So gab die p-Toluido-β-Isobuttersäure (Fp. 196°, $K = 0{\cdot}000041$) folgenden, bei 170° schmelzenden Körper:

$$\text{I.}\qquad p-C_7H_7N\begin{matrix}CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{H}{C}}-CO\\ \\ CH_2-\overset{H}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}-CO\end{matrix}O\text{, also Anhydrid,}$$

oder

$$\text{II.}\qquad C_7H_7N\begin{matrix}CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{H}{C}}-CO\\ \\ \underset{y}{CO}-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-\overset{H}{\underset{H}{C}}\,x\end{matrix}O\text{, Lakton.}$$

Um nun zwischen der einen oder andern Formulierung zu entscheiden, wurde von folgenden Überlegungen ausgegangen:

1. war dieser Körper ein Anhydrid (I), so musste er sich durch Alkali in eine Dikarbonsäure spalten lassen, deren Alkalisalz leicht bei der Leitfähigkeit ihre zweibasische Natur nachzuweisen vermag, indem $\Delta = 20$ sein musste;

2. sollte die Formel II richtig sein, so konnte a) die Spaltung nur bei x sich vollziehen und eine Monokarbonsäure resultieren, oder b) sie konnte beim Überschuss von Alkali noch weiter gehen und auch bei y eintreten, wodurch zwei Molekeln von verschiedenen Monokarbonsäuren sich bilden würden. Der Versuch wurde in der Art ausgeführt, dass $\frac{1}{n}$ Molekel des Körpers zusammengebracht wurde mit $\frac{2}{n}$ Molekeln $NaOH$ in konzentrierter wässeriger Lösung; beim Erwärmen ging alles in Lösung. Unter diesen Umständen konnte nun die Spaltung des Anhydrids eintreten, dann aber musste die Lösung neutral und die elektrische Leitfähigkeit $\Delta = 20$ sein: statt dessen war die Lösung alkalisch, beim Zurücktitrieren des Alkali mit $\frac{n}{10}$ HCl wurde genau die Hälfte des zugefügten Natronhydrats als überschüssig auftitriert, und während die Werte für μ um 60 schwanken und mit steigenden Verdünnungen starke Zunahmen zeigen sollten, wurde die Leitfähigkeit μ doppelt so hoch und fast keine Zunahme gefunden.

v	μ
32	116·7
64	117·2

Es konnte demnach **keine Anhydridspaltung** eingetreten sein, also wohl auch keine dem ähnliche Konstitution vorgelegen haben.

Nun blieb nur noch die zweite Laktonformel übrig. Die obigen Titrations- und Leitfähigkeitsangaben dienen nun zugleich in Bezug auf die Laktonformel zur Widerlegung der Ansicht, dass durch überschüssiges Alkali eine gleichzeitig bei x und y (s. oben) sich vollziehende Spaltung eintreten könne: alsdann müsste ebenfalls eine neutrale Salzlösung mit $\mu_{32} =$ ca. 60 resultiert haben. Als letzte blieb hierauf nur noch die Ansicht bestehen, dass durch Alkali eine Spaltung des Laktonringes nur bei x hervorgerufen und dadurch das Salz einer Monokarbonsäure gebildet werde. Dann musste $\frac{1}{n}$ Mol. des Laktons mit $\frac{1}{n}$ Molekel $NaOH$ eine **neutrale** Verbindung und die Leitfähigkeit für $\Delta_{32-1024}$ den Wert 10 ergeben. Beides hat der Versuch bestätigt.

Tab. 57. $p\text{-}C_7H_7N \begin{cases} CH_2 - C(CH_3)(H) - CO \\ CO - CH(CH_3) - C(H)(H) \end{cases} O$, Fp. 170°.

v	μ	
32	59·15	
64	62·20	
128	64·60	$\Delta_{32-1024} = 9·96$
256	66·46	
512	67·80	
1024	69·01	

Ein gleiches Bild gewährten auch die beiden folgenden Laktone.

Tab. 58.

$o\text{-}C_7H_7N \begin{cases} CH_2 - CH(CH_3) - CO \\ CO - CH(CH_3) - CH_2 \end{cases} O.$

M = 261. Fp. 95°.

v	μ	
32	59·61	
64	62·60	
128	64·84	$\Delta_{32-1024} = 9·80$
256	66·40	
512	67·93	
1024	69·41	

Tab. 59.

$C_6H_5N \begin{cases} CH_2 - CH(CH_3) - CO \\ CO - CH(CH_3) - CH_2 \end{cases} O.$

M = 247. Fp. 120°.

μ	
60·35	
63·34	
65·72	$\Delta_{32-1024} = 10·13$
67·42	
68·61	
70·48	

Hiernach erscheint wohl die Auffassung dieser eigenartigen Verbindungen als **Laktone** berechtigt, sowie die Art ihrer Spaltung durch Alkalien befriedigend beleuchtet worden zu sein, dabei bleibt es in-

dessen unentschieden, ob der Laktonring ein 8gliedriger (s. o.) oder ein

```
               C - C - C   O
              /          \
7gliedriger  N            O  ist. —
              \          /
               CO  -  C
                      | \
                      |  C
                      C
```

Bei der grossen Anzahl der untersuchten Individuen, bei der enormen Verschiedenheit in den absoluten Konstanten für die einzelnen Körper, die oft das Tausendfache von denen der Muttersubstanzen betragen, und bei der mannigfaltigen Natur der Substituenten erscheint es von vorneherein aussichtslos, in gedrängter Form die sämtlichen Resultate der vorstehenden Abhandlung in einem Schlusswort wiederzugeben. Es sei daher nur Rücksicht genommen auf die Anilido-, Toluido- und Naphtalidoderivate der vier abgehandelten Säuren: Essig-, Propion-, Normal- und Isobuttersäure; nur für **diese** gelten die nachstehenden Regelmässigkeiten:

In der α-**Stellung** erfolgt 1. stets eine Steigerung der Konstanten durch die Einführung des Anilido-, *o*-Toluido-, α- und β-Naphtalidorestes; dagegen 2. durchweg eine Erniedrigung beim Eintritt des *p*-Toluidorestes; jedoch erlangen 3. durch die weitere Einführung eines Acetylradikales auch die *p*-Toluido-α-Säuren eine um mehr als das zehnfache die Muttersubstanz übersteigende Konstante, wodurch die krassen Unterschiede zwischen den *p*- und *o*-Toluidosäuren ausgeglichen werden.

Bei der β-Substitution hingegen führen sowohl Anilido-, als auch *o*- und *p*-Toluidoradikale stets eine erhebliche Depression der Konstanten der Muttersubstanz herbei.

Es kann demnach ein und dasselbe Radikal bald negativierend, bald positivierend auf die Karboxylgruppe wirken, was nur von seiner relativen Stellung abhängt; am stärksten negativierend wirkt sowohl von der α- als auch von der β-Stellung aus gerade dasjenige Radikal (o-C_7H_7NH), in welchem die „stark positive“ CH_3-Gruppe am benachbartsten zur Karboxylgruppe steht, das entgegengesetzte gilt für das in der *p*-Stellung methylierte Anilin (p-$CH_3.C_6H_4NH-$), während gewöhnlich gerade die Substitution in der *p*-Stellung die geringste Rückwirkung auf die Konstanten äussert und hiernach für die *p*-Toluidoderivate eher eine grosse Annäherung an die Anilidoderivate sich erwarten liess. — Trotz der oft verschwindend kleinen Konstanten sind die aciden Funktionen dieser Säuren wohl ausgeprägt, indem sie einer scharfen Titration mit verdünntem Barytwasser und Phenolphtaleïn fähig sind.

Riga, Polytechnikum, Juni 1892.

Referate.

24. Rede des Präsidenten der Chemical Society, A. Crum-Brown, zur Jahresversammlung am 30. März 1892 (Journ. Chem. Soc. 474—485. 1892). Nach einer dringenden Aufforderung an die jüngeren Chemiker, rechtzeitig sich mathematische Kenntnisse anzueignen, um der bevorstehenden Entwickelung der Chemie gewachsen zu sein, geht der Redner auf die Theorien von van't Hoff und Arrhenius ein, und sucht sie seinen Landsleuten durch folgende hübsche Parabel verständlich zu machen.

„Nehmen wir einen nomadisierenden Stamm aus 1000 oder 1000000 oder irgend einer anderen grossen Zahl von Menschen an, welche alle einander gleich sind und von denen jeder eine Kuh besitzt. Die Kühe, welche ebenfalls gleich sind, sind alle privates Eigentum, aber das Land ist gemeinsam und jeder Mann kann, stets in Gesellschaft seiner Kuh, sich beliebig von Ort zu Ort innerhalb des Gebietes des Stammes begeben. Von Zeit zu Zeit begegnen sich die Männer, sie wechseln aber nur einige Worte und gehen dann auseinander, jeder mit seiner Kuh. Nun nehmen wir eine Änderung des Klimas, einen Zuwachs des Gebietes oder eine andere Änderung der Verhältnisse an, so dass man es bequemer findet, anstatt dass jeder Mann eine einzelne Kuh — eben seine eigene — besitzt, eine Anzahl von Männern sich vereinigen, so dass jedes der n Mitglieder des Klubs einen Anteil am Klubvermögen besitzt, d. h. $\frac{1}{n}$ Anteil von n Kühen. Er erhält einen Anteilschein, und die Kühe werden als Klubeigentum gezeichnet. Nun braucht ein Mitglied des Klub seine Kuh nicht mehr überall hin zu begleiten, denn er besitzt keine besondere Kuh, er kann unabhängig überall hingehen, wo Kühe des Klubs sich befinden, indem er solche begleitet, die ihm in den Weg kommen. Das Interesse an dem Eigentum des Klubs (an seinem Eigentum) verhindert ihn, fortzuwandern, wo keine Klub-Kühe sind. In gleicher Weise können die Klub-Kühe frei überall hingehen, wo Mitglieder des Klubs sind, sie werden aber verhindert, an Orte zu gehen, wo keine sind. Niemand, der den neuen Zustand der Gesellschaft betrachtet, würde sagen: „Diese Männer haben ihre Kühe für nichts aufgegeben“, denn sie haben sie nicht aufgegeben. Sie besitzen sie noch immer, und wenn ein anderer welche haben will, hat er sie ebenso zu bezahlen, wie er sie dem einzelnen Eigentümer hätte bezahlen müssen.

„Gleichzeitig mit solch einer Gesellschaft kann Privatbesitz bestehen; in der That würde das Verhältnis zwischen den Klubmitgliedern und den Privatbesitzern von der Ausdehnung abhängen, welche die für das Klubleben geeignete Änderung erhalten hat. Wir können ferner annehmen, dass die Männer nicht alle gleich sind, und einige dem Klub mit je zwei Kühen, andere mit Pferden beigetreten sind, so dass jedes Mannes Anteilschein dem Anteil entspricht, welchen er hergebracht hat. Ändern sich die Umstände, so dass das Klubleben weniger vorteilhaft wird, so werden einige Mitglieder ausgezahlt werden, indem sie ihre An-

teilscheine zurückgeben, und jeder eine Kuh oder ein Pferd oder zwei Kühe (von denen natürlich das Klubzeichen entfernt wird) erhält, je nach dem Betrage ihrer Anteilscheine, so dass der Klub jederzeit soviel Mitglieder und soviel Vermögen behält, als für den Klub am zweckmässigsten ist.

„Ich könnte die Sache fortsetzen, und vom Zinnmann sprechen, welcher ursprünglich zwei Anteile besitzt, und je einen Anteilschein von zwei Eisenmännern stiehlt, welche jeder drei Scheine haben, und dann mit vier Anteilscheinen herumgeht, wohl auch gelegentlich in diesem Betrage ausgezahlt wird, während seine Opfer nur je zwei behalten, doch ich halte mich zurück.

„Ich habe diese Bemerkungen nicht als Argumente zu gunsten der neuen Theorien vorgelegt — dazu würden sie zwecklos sein — sondern als Hilfsmittel, sie zu verstehen.

„Wir werden gelegentlich gefragt, ob diese oder jene Theorie wahr ist. Diese Frage ist thatsächlich absurd. Man muss fragen: ist die Theorie anwendbar, ist sie fruchtbar, führt sie zu klareren Anschauungen über die gegenseitige Beziehung der Thatsachen und so zu weiteren, allgemeiner anwendbaren und nützlicheren Theorien? Auf diese Fragen werden sich die Antworten bald ansammeln, seien sie bejahend oder verneinend, und werden die Diskussion über die Wahrheit einer Theorie unnütz machen.“ *W. O.*

---

25. **Das Atomgewicht des Palladiums** von G. H. Bailey und Th. Lamb (Journ. Chem. Soc. 745—753. 1892). Als Material für die Bestimmungen wurde Palladammoniumchlorid, $Pd(NH^3Cl)^2$, gewählt, welches im Wasserstoffstrome zu Palladium reduziert wurde. Es wurden drei Reihen von je 2, 4 und 4 Versuchen ausgeführt, welche im Mittel $Pd = 105{\cdot}46$ zwischen 105·12 und 105·75 gaben ($H = 1$). Für $O = 16$ folgt $Pd = 105{\cdot}72$. *W. O.*

---

26. **Wirkung des Lichts auf Chlorsilber** von H. B. Baker (Journ. Chem. Soc. 728—736. 1892). Chlorsilber wurde in eine Glaskugel gebracht, und die an der Kugel befindliche Röhre in Kalilauge getaucht; letztere zeigte nach einigen Tagen Belichtung ein deutliches Steigen und enthielt Chlor; das geschwärzte Chlorsilber gab an Salpetersäure nichts ab und wurde beim Kochen mit Salzsäure weiss, enthielt also wahrscheinlich ein Oxychlorid. Die Zusammensetzung desselben konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Doch erhielt der Verf. beim Erhitzen des Produktes in Wasserstoff jedesmal Wasser, im Gegensatz zu Richardson (S. 691).

Völlig reines und trockenes Chlorsilber blieb im Vakuum weiss, auch wenn ein Tropfen Quecksilber (zur Absorption des Chlors) zugegen war. Auch in vollkommen trockenem Sauerstoff fand keine Schwärzung statt.

Chlorsilber schwärzt sich im Licht unter Benzol und geht in metallisches Silber über, nicht unter Tetrachlormethan; die Schwärzung aber begann sofort, wenn der Sauerstoff der Luft Zutritt hatte.

Wenn das vom Licht geschwärzte Chlorid mit konzentrierter Chlorkaliumlösung behandelt wird, so löst es sich völlig auf, und die Flüssigkeit wird alkalisch. Auch dies spricht dafür, dass der schwarze Stoff ein Oxychlorid ist.

W. O.

---

27. Physikalische Eigenschaften der Lösungen einiger Chloride von Skimmer (Journ. Chem. Soc. 339—354. 1892). Es wurde der Einfluss gelösten Salzes auf den Siedepunkt in der Weise beobachtet, dass durch die nahe zum Sieden erhitzte Flüssigkeit der Dampf des Lösungsmittels geleitet wurde. Dabei ergab sich bei Quecksilberchlorid in Wasser, Alkohol und Salzsäure, sowie bei Quecksilbercyanid in Wasser ein Ansteigen proportional dem Gehalt, während Chlorcalcium, Chlorlithium und Chlormagnesium in Alkohol wie in Wasser nach unten konvexe Kurven für die Beziehung gaben, und zwar bei alkoholischen Lösungen ebenso wie bei wässerigen. Der Verf. findet dies mit Recht im Gegensatz zu des Ref. Schluss aus Raoults Versuchen, dass die Salze in alkoholischen Lösungen nicht dissociiert seien (vgl. Ref. **2**, 853); eine Wiederholung jener Versuche von Raoult wäre also von grossem Interesse.

Für Quecksilberchlorid wurde der Teilungskoëffizient zwischen Äther und Wasser bestimmt und unabhängig von der Verdünnung gefunden. Daraus folgt gleichfalls ein konstanter Molekularzustand. *W. O.*

---

28. Ein einfaches Gesetz für die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten von Tumlirz (Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. **101**, IIa, Febr. 1892). Der Verf. findet, dass das Quadrat der Schallgeschwindigkeit in einem Dampfe numerisch gleich der Verdampfungswärme (in mechanischem Mass) unter 1 Atm. Druck ist; Einheiten sind Meter, Kilogramm und Sekunde. Die Zahlen stimmen zum Teil recht gut, zum Teil weichen sie bis auf 20 Proz. ab. *W. O.*

---

29. Über das Brechungsvermögen einiger organischer Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen von W. H. Perkin (Journ. Chem. Soc. 287—310. 1892). Aus früheren Beobachtungen hatte sich ergeben, dass die molekulare magnetische Drehung nicht ganz konstant ist, sondern mit steigender Temperatur langsam abnimmt, und zwar bei verschiedenen Stoffen in verschiedenem Masse. Der Verf. stellt sich die Frage, ob bei der allgemeinen Analogie zwischen Brechungs- und Drehungsvermögen auch die Abweichung der Molekularrefraktion von der Konstanz mit wechselnder Temperatur ein ähnliches Verhältnis zeigt.

Die Abhandlung enthält zunächst die Beschreibung einer zweckmässigen Vorrichtung zum Erwärmen des Prismas, sodann das Beobachtungsmaterial an 14 Stoffen. Es ergiebt sich, dass das Gladstonesche Refraktionsmass $\frac{n-1}{d}$ in jedem Falle mit steigender Temperatur kleiner wird, während das Lorenzsche $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ im Gegensatz dazu wächst. Eine Beziehung zum Absolutwert des Brechungskoëffizienten ergiebt sich nicht; zu dem Temperaturkoëffizienten der magnetischen Drehung sind innerhalb enger Gebiete einige Parallelen vorhanden, doch lässt sich allgemein gültiges nicht sagen. *W. O.*

---

30. Bemerkungen zu dem Artikel des Herrn E. von Fedorow, die Zusammenstellung seiner krystallographischen Resultate und der meinigen betreffend von A. Schönflies (Ztschr. f. Kryst. **20**, 259—262. 1892). Der Verf. rechtfertigt sich gegen einige Ausstellungen untergeordneterer Art, welche von Fedorow (**9**, 747) an seiner Darstellung der Symmetrieverhältnisse gemacht hat. *W. O.*

---

31. Die optischen Anomalien der Krystalle von R. Brauns (N. Jahrb. f. Miner. **1**, 198—209. 1892). Der Verf. giebt einen Auszug aus seiner gleichnamigen, von der Jablonowskischen Ges. zu Leipzig gekrönten Preisschrift. Er gelangt dazu, drei Gruppen von optischen Anomalien aufzustellen, nämlich Anomalien

1. durch Überlagerung von verschieden orientierten Lamellen,
2. bei Dimorphie der Substanz,
3. durch innere Spannungen.

Die erste Gruppe entspricht der Erklärungsweise von Mallard, insbesondere gehört zu ihr Blutlaugensalz. Die Stoffe der zweiten Gruppe bestehen aus orientierten Pseudomorphosen, hierher gehört Boracit. Spannungsanomalien können durch Druck und durch isomorphe Beimischung entstehen. *W. O.*

---

32. Über das sogenannte zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspektrum von Dr. B. Hasselberg und die Struktur des Wasserstoffs. 1. Teil: empirisch - induktive Abteilung von A. Grünwald (Sitzungsber. Wien. Ak. **101**, IIb. Febr. 1892). Im Wasserstoffspektrum hat der Verf. die Linien aufgesucht und verzeichnet, welche den Balmerschen Reihen $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{h}\left(1 - \frac{4}{m^2}\right)$ entsprechen, wobei für h beliebig verschiedene Werte möglich sind. Er ist zu einer sehr grossen Anzahl derartiger Reihen gelangt, welche in ausgedehnten Tabellen zusammengestellt sind.

Es berührt angenehm, dass der Verf. davon abgesehen hat, seine Ergebnisse zu Spekulationen über die etwaige zusammengesetzte Beschaffenheit des Wasserstoffs zu verwerten. *W. O.*

---

33. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit von einigen alkoholischen Lösungen von B. Vollmer (Diss. Halle 1892. 43 S.). Der Verf. schildert zunächst seine Massnahmen zur Darstellung und Aufbewahrung reinen Alkohols sowie die Methoden der Messung, die sich denen von Kohlrausch anschliessen. Untersucht wurde $LiCl$, KJ, NaJ, CH^3CO^2K, CH^3CO^2Na, $NaCl$, $AgNO^3$, $CaCl^2$, CaN^2O^6. Es zeigte sich, dass bei allen Elektrolyten die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung zunimmt, zum Teil sehr stark. Doch konnte bei den Salzen mit einwertigem Metall ein Grenzwert geschätzt werden, welcher betrug

$LiCl$	KJ	NaJ	KAc	$NaAc$	$NaCl$	$AgNO^3$
30·9	46·1	37·9	31·3	26·3	35·6	35·6

Das Verhältnis zu dem Grenzwert für wässerige Lösungen ist ziemlich konstant, im Mittel 2·93 (zwischen 2·62 und 3·12).

Der Temperaturkoëffizient ist 0·95 bis 1·98 Proz. pro Grad, bleibt also hinter dem der wässerigen Lösungen zurück.

Zum Schluss geht der Verf dazu über, seine Ergebnisse mit der Dissociationstheorie zu vergleichen. Indem er die Voraussetzung macht, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in demselben Verhältnisse stehe, wie die Koëffizienten der inneren Reibung des Lösungsmittels, schliesst er, dass der oben erwähnte Grenzwert einer Dissociation von 46 Proz. entspreche, und findet dies Ergebnis natürlich im Widerspruch mit der Dissociationstheorie. Richtig wäre zu schliessen,

dass der Grenzwert in der That der vollkommenen Dissociation entspreche, und dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Alkohol erheblich (etwa 3 mal) geringer ist, als in Wasser.

Beim Vergleich der von ihm beobachteten Leitfähigkeiten mit den von Raoult (**2,** 853) gemessenen Dampfdruckverminderungen weist der Verf. auf den Mangel an Übereinstimmung hin (der thatsächlich besteht) und bemerkt gleichzeitig, dass Raoults Alkohol wasserhaltig gewesen sein muss, wie aus den hohen Konzentrationen hervorgeht. Daraus sind aber nicht die Schlüsse des Verf. zu ziehen, sondern es sind in die Richtigkeit der Molekulargewichtsbestimmungen von Raoult Zweifel zu setzen, da das einfache Gesetz der Dampfdruckverminderung auf Gemenge nicht unmittelbar anwendbar ist. *W. O.*

---

34. Über die spezifische Wärme der Metalle von Le Verrier (C. r. **114,** 907—909. 1892). Kalorimetrische Versuche, bei denen die Temperatur mittelst des Pyrometers von Le Chatelier gemessen wurden, ergaben:

	Mittlere spez. Wärme	Gesamtwärme
	Blei	
0—230°	0·038	0·038 t
220—250°	Nahezu null	Nahezu konstant
250—300°	0·0465	815 + 0·0465 (t — 250)
	Zink	
0—110°	0·096	0·096 t
100—140°	Sehr veränderlich, Wärmeabsorption von —0·8 gegen 110°	
110—300°	0·105	11·36 + 0·105 (t — 110)
300—400°	0·122	31·4 + 0·122 (t — 300)
		wächst schnell oberhalb 400°
	Aluminium	
0—300°	0·22	0·22 t
300—530°	0·30	65 + 0·30 (t — 300)
530—560°	—	Absorption von 106 bei 535°
540—600°	0·46	139 + 0·46 (t — 530)
		wächst schnell bei 600°
	Silber	
0—260°	0·0565	0·0565 t
260—660°	0·075	14·7 + 0·075 (t — 260)
660—900°	0·066	44·7 + 0·066 (t — 660)
	Kupfer	
0—360°	0·104	0·104 t
320—380°	0·104	Abs. von 2 cal. bei 350
360—580°	0·125	37·2 + 0·0125 (t — 360)
560—600°	—	Abs. von 2 cal. bei 580
580—780°	0·09	37 + 0·09 (t — 580)
740—800°	—	Abs. von 3·5 cal. bei 780
780—1000°	0·118	92 + 0·118 (t — 800)

Es zeigen sich somit bei allen diesen Metallen plötzliche Zustandsänderungen.

W. O.

---

35. Untersuchungen über die Überschwefelsäure und ihre Salze von Berthelot (C. r. **114**, 875—883. 1892). Nach einigen Angaben über die Darstellung werden folgende thermochemische Daten mitgeteilt. Lösungswärme des Kaliumsalzes $K^2S^2O^8$ — 144 bis — 153 *K*, des Ammoniumsalzes $(NH^4)^2S^2O^8$ — 97, des Baryumsalzes $BaS^2O^8.4H^2O$ — 118 *K*. Das Baryumsalz gab mit Schwefelsäure gefüllt für das Äquivalent 47 *K*, woraus die Neutralisationswärme für Baryt gleich 138 *K* pro Äquivalent folgt; für Kali berechnet sich darnach 137 *K*, für Ammoniak 124 *K*. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ammoniumpersulfat in äquivalenten Mengen werden 5·7 *K* pro Äq. entwickelt, woraus folgt, dass die Säure viel stärker ist, als Schwefelsäure.

Um die Bildungswärme zu bestimmen, wurden zwei gleich zusammengesetzte Lösungen hergestellt, eine von Überschwefelsäure, die andere von Schwefelsäure plus Wasserstoffsuperoxyd, und mit gleichen Mengen Ferrosulfat reduziert. Der Unterschied betrug 132 *K* zu gunsten der Überschwefelsäure; da Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff mit 216 *K* zerfällt, so zerfällt Überschwefelsäure in Schwefelsäure und Sauerstoff mit 348 *K*, es ist $H^2S^2O^8Aq = 2H^2SO^4Aq + O + 348\,K$.

W. O.

---

36. Untersuchungen über einige Zuckerarten von J. Fogh (C. r. 114, 920—923. 1892). Von E. Fischer dargestellte Präparate ergaben in der kalorimetrischen Bombe

	konst. Volum	konst. Druck
Glukoheptit $C^7H^{16}O^7$	8409 *K*	8412 *K*
Glukoheptose $C^7H^{14}O^7$	7839 „	7839 „
Lakton der Glukoheptonsäure $C^7H^{12}O^7$	7269 „	7266 „
„ „ Glukooktansäure $C^8H^{14}O^8$	8375 „	8372 „
„ „ *r*-Mannonsäure $C^6H^{10}O^6$	6190 „	6187 „
„ „ *l*-Mannonsäure $C^6H^{10}O^6$	6169 „	6166 „
„ „ *l*-Gulonsäure $C^6H^{10}O^6$	6153 „	6150 „
Alloschleimsäure $C^6H^{10}O^8$	4953 „	4945 „
Inaktive Trioxyglutarsäure $C^5H^8O^7$	3895 „	3887 „

W. O.

---

37. Über die thermoelektrischen Erscheinungen bei der Berührung zweier Elektrolyte von H. Bagard (C. r. **114**, 980—982. 1892). Ein Thermoelement aus Zinksulfat und verdünnter Schwefelsäure zeigte eine ungefähr parabolische Zunahme der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur. Ein Element aus Zink- und Kupfersulfat hatte sehr viel kleinere elektromotorische Kräfte und zeigte bei etwa 70° ein Maximum, darüber hinaus eine Abnahme der elektromotorischen Kraft, ähnlich wie dies bei Metallen beobachtet worden ist. *W. O.*

---

38. Die Verbrennungswärmen und Bildungswärmen des Alkohols, der Ameisensäure und der Essigsäure von Berthelot und Matignon (C. r. **114**, 1145—1149. 1892).

	konst. Volum	konst. Druck
Alkohol	3251 *K*	3257 *K*
Ameisensäure	628 „	625 „
Essigsäure	2094 „	2094 „

W. O.

---

39. Über die Gesetze der Elektrolyse von A. Chassy (C. r. **114**, 998—1000. 1892). Der Verf. findet die bisherigen Formulierungen des Faradayschen Gesetzes ungenügend und schlägt eine neue vor. Der Ref. kann darin nichts neues sehen. *W. O.*

40. Thermische Untersuchung der Phenolfunktion von de Forcrand (C. r. **114**, 1010—1012. 1892). Die Lösungswärme des krystallisierten Phenols ist —26 *K*, die des Phenolnatriums 94 *K*, des Phenolkaliums 71 *K*. Die Neutralisationswärme des Phenols mit Natron und Kali beträgt 80 *K* und 82 *K*. *W. O.*

41. Über das Trimethylkarbinolnatrium von de Forcrand (C. r. **114**, 1062—1064. 1892). Die Lösungswärme des Trimethylkarbinols ist 34 *K*; eine äquivalente Menge Natron entwickelt nur 1 *K*. Das feste Trimethylkarbinolnatrium löst sich mit 183 *K* in Wasser. *W. O.*

42. Über die Affinitätsgrössen der Säuren. 1. Abhandlung v. E. Lellmann, 2. Abhandlung von E. Lellmann und J. Schliemann (Lieb. Ann. **270**, 204—208 und 208—235). Die erste Abhandlung giebt eine übersichtliche Zusammenfassung über die in der zweiten Abhandlung gegebenen Resultate. Verfasser haben die Stärke (Avidität) der Säuren mit Hilfe einer Methode gemessen, welche früher von Lellmann und Gross zur Bestimmung der Stärke der Basen benutzt wurde (**4**, 575). Als Vergleichssäure wurde Oxyanthrachinon verwendet, welches mit einer anderen schwachen Säure um eine Basis ($NaOH$, KOH oder $Ba(OH)_2$) konkurrierte. Die Menge von Salz der Vergleichssäure wurde mit Hilfe des Hüfnerschen Spektralphotometers bestimmt. Die benutzte Methode giebt, nach den mitgeteilten Ziffern, einen Grad von Genauigkeit, welcher als sehr befriedigend bezeichnet werden muss. Das Oxyanthrachinon wurde immer in 0·001-*n*-Lösung, im Lösungsmittel 50prozentiger Alkohol verwendet. Die wichtigsten Versuchsergebnisse lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

1. Verschiedene Salze des Oxyanthrachinons zeigen genau dasselbe Absorptionsverhältnis (ausser *K*-, *Na*- und *Ba*- wurden auch Ammoniak- und Piperidin-Salze untersucht), dagegen hat die Säure eine ganz andere Absorption. Dieses Resultat konnte aus der elektrolytischen Dissociationstheorie vorausgesehen werden und giebt eine sehr gute Bestätigung derselben (vergl. Ostwald, **9**, 579). Denn in der angewandten Verdünnung sind alle die Salze so gut wie vollkommen dissociiert, das Oxyanthrachinon, welches etwa 200mal kleinere Dissociationskonstante als Essigsäure besitzt, aber nicht.

2. Die relative Stärke der Säuren ist nicht genau dieselbe wie in wässeriger Lösung nach Ostwalds Messungen (untersucht wurden Essigsäure (*a*), Oxyisobuttersäure (*b*), Benzoësäure (*c*), *o*-Amidobenzoësäure (*d*), *p*-Amidobenzoësäure (*e*), Pikolinsäure (*f*), Nikotinsäure (*g*) und Cinchoninsäure (*h*), Ameisensäure, Propionsäure, Milchsäure, Zimmtsäure, *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäure, *m*-Amidobenzoësäure und Isonikotinsäure).

3. Die genannte Abweichung ist zum grössten Teil durch die Verschiedenheit des Lösungsmittels erklärlich, wie Verf. durch besondere Messungen gezeigt haben. Deshalb bestimmten Verf. die Dissociationskonstanten der 8 erstgenannten mit Buchstaben (*a* bis *h*) markierten Säuren in 50prozentigem Alkohol. Unten

stehen die relativen Aviditäten (A), die Verhältniszahlen (B) der Dissociationskonstanten und die Wurzeln aus den letztgenannten Zahlen ($\sqrt{B}$) zusammengestellt.

Säuren	$a:b$	$b:c$	$c:d$	$d:e$	$e:f$	$f:g$	$g:h$
A	2·65	0·544	0·553	0·667	2·47	2·30	1·43
B	4·78	0·291	0·261	0·603	7·88	4·14	1·92
$\sqrt{B}$	2·19	0·540	0·511	0·777	2·81	2·04	1·39

Nach Ref. (diese Zeitschr. **5**, 13. 1890) verlangt die Dissociationstheorie, dass die Zahlen A und $\sqrt{B}$ gleich seien. Dies ist nun auch annähernd der Fall, obgleich eine grössere Übereinstimmung wohl erwünscht wäre. Die noch vorhandenen Abweichungen beruhen wahrscheinlich auf der Unsicherheit der Bestimmungen von B. Denn Verff. deuten an (S. 233), dass dieselben „keine gute Übereinstimmung untereinander zeigen" und geben keine Einzelheiten über diese Messungen.

4. Das Guldberg-Waagesche Gesetz der Massenwirkung bestätigt sich innerhalb sehr weiter Grenzen. Auch dieser Befund steht in bester Übereinstimmung mit der Dissociationstheorie (diese Zeitschr. **5**, 17. 1890), so lange, wie in den untersuchten Fällen, zwei von den wirkenden Substanzen (die Salze) stark und zwei (die Säuren) schwach dissociiert sind. Daraus aber den Schluss zu ziehen, dass das Guldberg-Waagesche Gesetz eine allgemeine Gültigkeit besitze, wie Verff. geneigt zu sein scheinen, ist verfrüht. Vielmehr hat Ref. sowohl theoretisch als experimentell nachgewiesen, dass wenn von den wirkenden Körpern ein oder drei wenig, die anderen aber viel dissociiert sind, das Guldberg-Waagesche Gesetz nicht gilt (diese Zeitschr. **5**, 10 und 20. 1890).

Referent hat sich bemüht, diese sehr interessanten Folgerungen, welche aber grösstenteils nicht von Verff. gezogen sind, aus den experimentell gut ausgeführten Bestimmungen abzuleiten. Ein unkritischer Leser wird leider diese bemerkenswerten Resultate unter dem Haufen von „theoretischen" Ausführungen kaum auffinden, in welchen Verff. ihre Versuchsdaten vergraben haben. Von dem Wert der Spekulationen der Verff., welche nicht gerade von Vertrautheit mit den bis jetzt gemachten Fortschritten zeugen, möge der Leser sich durch folgende Auszüge aus den hauptsächlichen Punkten ein Bild machen. Verff. polemisieren sehr heftig gegen die Dissociationstheorie, da nach derselben die für wässerige Lösungen gültigen Dissociationskonstanten allgemein (für alle Lösungsmittel) gelten sollten. Dagegen möge hervorgehoben werden, dass nach der Dissociationstheorie diese Konstanten auch nicht für dasselbe Lösungsmittel unverändert bleiben, indem sie mit der Temperatur recht stark wechseln (diese Zeitschr. **4**, 103. 1889), und noch weniger für verschiedene Lösungsmittel konstant bleiben können (diese Zeitschr. **9**, 503. 1892). Weiter bemühen sich Verff. sehr eingehend zu beweisen, dass die Zahlen A und B nicht gleich seien, was nach Verff. die Dissociationstheorie behaupten soll. Nach dieser Theorie ist aber für schwache Säuren $A = \sqrt{B}$, worüber jedenfalls Verff. in Unkenntnis schweben. „Als besonders wichtig muss" nach Verff. „hervorgehoben werden, dass die grössere Zahl" (von A und B) „bald oben bald unten steht, so dass von einem Parallelismus nicht die Rede sein kann." Da $A = \sqrt{B}$ ist, so muss nach einem arithmetischen Gesetz A grösser oder kleiner als B ausfallen, je nachdem B kleiner oder grösser als eins ist. Man mag wohl dieses Gesetz mit Verff. für „besonders wichtig" halten, dasselbe dürfte aber kaum mit Vorteil als eine gegen die Dissociationstheorie streitende Entdeckung benutzt werden können.

Svante Arrhenius.

Über Azofarbenspektra.

Von

C. Grebe.

(Mit 5 Textfiguren.)

Einleitung.

Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution chemischer Verbindungen sind in neuerer Zeit vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden. Es liegen bereits zahlreiche Publikationen in dieser Hinsicht vor.

Am ausführlichsten dürfte diesen Gegenstand die jüngst in dieser Zeitschrift erschienene Arbeit von M. Schütze in Berlin behandeln[1]). Schütze stellte auf Grund seiner vergleichenden Untersuchungen über die Farbe der Mono- und Disazokörper eine Reihe von Sätzen auf, die einen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution deutlich erkennen lassen.

Die Farbe an sich ist aber eine so durchaus subjektive Sinneswahrnehmung, dass es geboten erscheint, dem Spektroskop gegenüber dem Auge den Vorzug einzuräumen.

Nur auf ersterem Wege wird man zu allgemein vergleichbaren Resultaten gelangen können.

In der That hat die spektroskopische Untersuchung in dieser Richtung schon interessante Daten gefördert.

Arbeiten von H. W. Vogel, G. Krüss und anderen Forschern[2]) zeigen, wie die verschiedensten Substituenden (Alkyle, Äthergruppen, Säurereste, Nitro- und Amidogruppen, Halogene etc.) ihrer Zahl und auch ihrer Stellung nach die Absorptionsstreifen organischer Farbstoffe wesentlich und zwar in gesetzmässiger Weise beeinflussen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **9,** (2) 109.

[2]) H. W. Vogel, Berichte **21,** III, 776. — Prakt. Spektralanalyse ird. Stoffe. 2. Aufl. I. S. 379. 1889. — G. Krüss, Berichte **16,** 2051; ib. **18,** 1426. — Diese Zeitschr. **2,** 312. — Sitzungsber. der königl. preuss. Akad. der Wissensch. **34,** 715. — E. Vogel, Ann. der Phys. u. Chem. **43,** 449. — N. W. Hartley.

Dass eine genaue Kenntnis dieser und ähnlicher Erscheinungen für den theoretischen, wie praktischen Chemiker von Wert sein kann, liegt auf der Hand. Neue Wege zur Aufklärung der Konstitution bekannter und zur Auffindung neuer Farbstoffe werden hierdurch angebahnt werden können.

Die Gruppe der Azofarben ist eine so grosse und durch so viele graduelle Konstitutionsdifferenzen ausgezeichnete, dass es sich wohl erwarten liess, die in anderen Farbstoffklassen gewonnenen Erfahrungen auch hier in erfolgreicher Weise fördern zu können.

Es liegen bereits mehrere spektralanalytische Untersuchungen über Azofarben vor.

Landauer[1]) untersuchte die Alkohol- resp. Wasserlösungen einer Reihe von Farben aus der Gruppe der Chrysoïdine. Da jedoch die Alkohol- und noch mehr die Wasserlösungen der Azofarben im allgemeinen sehr breite und verwaschene Absorptionen zeigen, so konnten bemerkenswerte Unterschiede nicht nachgewiesen werden.

H. W. Vogel[2]) untersuchte neben den Alkohollösungen auch die Schwefelsäurelösungen, welche ihm bedeutend schärfere und messbarere Streifen lieferten.

Seine Untersuchung führte er an folgenden ausgewählten und reinen Azofarben aus.

	Kombiniert mit:		
	β-Naphtolsulfosäure B.	β-Naphtolsulfosäure S.	β-Naphtolsulfosäure R.
Diazobenzol	No. 1	2	3
o-Diazotoluol	4	5	6
p-Diazotoluol	7	8	9

Seine Folgerungen stellte er in folgenden Sätzen zusammen:

1. Durch Eintritt einer Methylgruppe in das Diazobenzol werden die Streifen nach Rot verschoben, und zwar stärker beim Eintritt in die *p*-Stellung als in die *o*-Stellung[3]).

2. Diese Streifenverschiebung entspricht für den Streif β einem Wellenlängenzuwachs von 10 mmm (Milliontel-Millimeter) bei Eintritt

[1]) Landauer, Berichte **14**, 391. 1881. — H. W. Vogel, prakt. Spektr. ird. Stoffe I, 377. 1889.

[2]) Ibidem 379.

[3]) In dem Lehrbuch von Vogel ist durch einen Druckfehler *o*- und *p*-Stellung vertauscht.

des Methyls in die *o*-Stellung und von 14 mmm beim Eintritt in die *p*-Stellung.

3. Der Eintritt von β-Naphtolsulfosäure *S* oder β-Naphtoldisulfosäure *R* an Stelle von β-Naphtosulfosäure *B* hat ebenfalls eine Streifenverschiebung und dementsprechend einen Wellenlängenzuwachs zur Folge, der bei β-Naphtolsulfosäure *S* 4 mmm, bei β-Naphtoldisulfosäure *R* 6 mmm beträgt.

4. Bei Eintritt von Methyl wird der Zwischenraum klarer und die Streifen nähern sich mehr der Gleichheit, sowohl in der Intensität als auch in der Breite. In der *p*-Stellung tritt dieses besser hervor, als in der *o*-Stellung.

Ähnlich wirkt auch der Eintritt von β-Naphtolsulfosäure *S* oder β-Naphtoldisulfosäure *R* an Stelle der β-Naphtolsulfosäure *B* auf den Charakter der Streifen.

Die angegebenen Resultate gelten nur für die Schwefelsäurelösungen der gedachten Farbstoffe.

Waren nun schon durch die Untersuchung einer so kleinen Anzahl von Körpern so interessante Resultate gefördert, so stand zu erwarten, dass eine ausgedehntere Untersuchung vieler Azofarben in dieser Richtung noch manchen interessanten Aufschluss über diese oder jene Beziehung zu geben imstande sei.

Unter diesem Gesichtspunkt unternahm Verfasser eine Untersuchung von über 100 ausgewählten und reinen Azofarben und liegen die Resultate derselben in folgenden Blättern vor.

Allgemeiner Teil.

Das sehr reichhaltige und sorgfältig auf seine Reinheit geprüfte Material verdankt der Verfasser zum Teil den Herren Dr. G. Schultz, Prof. H. W. Vogel und Prof. O. N. Witt. In vielen Fällen wurden auch eigene Präparate verwandt.

Die Azofarben stellen meist krystallinische, pulvrige oder pastenförmige Produkte dar; die letzteren sind in vielen Fällen von geringerer Reinheit wie die krystallisierten.

Es ist deshalb im speziellen Teile diese Angabe immer gemacht worden.

Als brauchbarstes Lösungsmittel für den spektralanalytischen Zweck erwies sich durchgehends konzentrierte Schwefelsäure. Die korrespondierenden Alkohol- und Wasserlösungen geben Absorptionen, die weiter nach Blau liegen, die sich aber wegen ihrer Breite und Unschärfe, wie

schon oben erwähnt, nicht für genaue Lagenbestimmungen verwerten lassen. Zusatz von Ammoniak erhöht in beiden Fällen die Intensität und die Schärfe der Streifen.

Die Spektren der Schwefelsäurelösungen sind fast durchweg durch zwei mehr oder minder ineinander übergehende Streifen charakterisiert, und ist der mehr nach Rot gelegene β-Streifen meist intensiver und schmaler als der zweite α-Streifen.

Hierzu kommt bei einigen Farbstoffen, hauptsächlich bei solchen, welche den α- oder β-Naphtolrest enthalten, eine Auslöschung im Violett.

Schütze[1]) bezeichnet diese Auslöschung als „Oktave“ der andern Absorption. Inwieweit diese Annahme gerechtfertigt erscheint, muss vorläufig dahin gestellt bleiben. Der Verf. ist der Ansicht, dass diese Auslöschung auf eine Verunreinigung des Farbstoffs zurückzuführen ist.

Gerade die Farbstoffe mit α-Naphtol als Komponente sind ausserordentlich schwierig ganz rein darzustellen; sie werden immer noch durch etwas ursprüngliche Base verunreinigt sein, z. B. Amidoazotoluol + α-Naphtol durch Amidoazotoluol. Letzteres giebt für sich allein eine ganz ähnliche Auslöschung im Violett.

Die Untersuchung der Farbstoffe beschränkte sich auf folgende Bestimmungen, welche übersichtlich geordnet in den beigegebenen Tabellen zusammengestellt worden sind.

I. Die Intensitätskurve.

Dieselbe versinnlicht den ganzen Habitus der Absorption.

Kurven unter der Linie bedeuten die Spektren der mit Wasser verdünnten Schwefelsäurelösungen. Bei dieser Verdünnung tritt häufig ein Farbenwechsel ein, der für die Natur des betreffenden Körpers oft sehr charakteristisch ist.

II. Relative Intensität und Breite der Streifen.

Diese Bestimmungen konnten selbstverständlich nur in Fällen, wo Zweistreifung deutlich erkennbar war, ausgeführt werden.

III. Wellenlänge der Dunkelheitsmaxima.

Letztere Bestimmungen sind, soweit es anging, mit grösster Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführt worden. In unsicheren Fällen sind

[1]) Diese Zeitschr. 9, 109. Wäre die Schützesche Ansicht richtig, so müssten sämtliche Farbstoffe, die das äusserste Rot absorbieren, eine entsprechende „Oktave“ im Violett besitzen. Dass dies aber nicht der Fall ist, zeigt die Untersuchung der Disazofarbenspektra.

entweder die Zahlen ausgelassen oder es ist näheres besonders angegeben.

Die Beobachtung selbst wurde in der üblichen von Vogel angegebenen Weise ausgeführt. Die Probe wird im Reagenzglas gelöst und in verschiedenen Konzentrationen untersucht. Wo es sich darum handelte, Färbungen im Lösungsmoment zu untersuchen, wie z. B. bei Benzolazo-Naphtoläthyläther (Nr. 15 der Tabelle), beobachtete Verfasser zweckmässiger durch ein Uhrglas, welches auf horizontalem Spiegel stand, gegen den reflektierten Himmel.

Ein Taschenspektroskop erwies sich für diesen Zweck am brauchbarsten. Die Sonnenlinien des Vergleichsspektrums gaben die Zahlen, die in einigen Fällen noch mit anderen Instrumenten kontrolliert wurden.

Die photographische Methode eignete sich weniger zur Bestimmung der Wellenlängen, da es sich in weitaus den meisten Fällen um Absorptionen im unwirksameren Teil des Spektrums handelte. Nur insofern erwies sie sich nützlich, als sie zum Nachweis der Zweistreifung von Absorptionen im Ultraviolett diente, wie z. B. bei Benzolazophloroglucin und ähnlichen violettabsorbierenden Körpern. In solchen Fällen benutzte ich den grossen Spektrographen von Vogel.

Um die Übersicht über das seiner Konstitution nach geordnete Material zu erleichtern, schicke ich eine Disposition voraus. Was die gewählte Nomenklatur anbetrifft, so habe ich grösserer Übersichtlichkeit halber auf die Synthese der Farben Rücksicht genommen.

Die Azofarben entstehen bekanntlich dadurch, dass man das Diazosalz eines aromatischen Amins mit Phenolen oder Aminen in alkalischer Lösung kombiniert. Ich führe deshalb nur die beiden Komponenten an: z. B. Anilin + Phenol = Benzolazophenol.

Disposition.

I. Diazosalz von Anilin +	Phenole	No. 1— 6.
	Aniline	„ 7—12.
	Naphtole	„ 13—28.
	Naphtylamine	„ 29—37.
II. Diazosalz von Amidoazobenzol +	Naphtole	„ 38—47.
III. Diazosalz von Amidoazotoluol +	„	„ 48—56.
IV. Diazosalz von Amidoazoxylol +	α-Naphtolmonosulfos.	No. 57.

V. Diazosalz von Amidoazobenzolmonosulfos. kombin. mit Naphtolen.
VI. Diazosalz von Amidoazobenzoldisulfos. kombiniert mit Naphtolen.
VII. Diazosalz von Amidoazotoluolmonosulfos. kombin. mit Naphtolen.
VIII. Benzidin- und Tolidinfarben.

Speziell-experimenteller Teil.

I. Farbstoffe aus Anilin.

1. Anilin + Phenol = Oxyazobenzol. Orange-gelbe Nadeln.

H_2SO_4-Lösung: intensiv gelbrot, absorbiert das ganze blaue Ende mit breitem Maximum auf F.

Beim Verdünnen mit H_2O wird die Lösung heller.

2. Sulfanilsäure + Phenol. Orangegelbes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: intensiv gelb, absorbiert ähnlich wie Nr. 1. Beim Verdünnen mit H_2O wird die Lösung heller.

3. Metanilsäure + Phenol. Gelbe Krystallblättchen.

H_2SO_4-Lösung: gelb, Absorption weiter nach Blau wie Nr. 2. Beim Verdünnen wie Nr. 1 und 2.

4. Anilin + Resorcin. Rote Nadeln.

H_2SO_4-Lösung: gelb, zeigt eine zweistreifige Absorption zwischen λ 510 und G. Der α-Streif ist nur angedeutet, das Maximum von β dagegen scharf. Auf photographischem Wege wurde noch Absorption im Ultraviolett gefunden, ebenso bei Nr. 5 und 6.

5. Anilin + Phloroglucin. Orangegelbes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: gelbrot, breite Auslöschung über F, schwach zweiteilig.

6. Sulfanilsäure + Phloroglucin. Orange Pulver.

H_2SO_4-Lösung: orangerot, absorbiert ähnlich wie Nr. 5.

7. Anilin + Anilin = Amidoazobenzol.

Rote Nadeln mit violettem Oberflächenschimmer. Das salzsaure Salz bildet das Spritgelb des Handels.

H_2SO_4-Lösung: gelb, zeigt einseitige Absorption des Blau, ungefähr von λ 480 an. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung rot und zeigt jetzt Absorption zwischen λ 550 steil bis λ 450 abfallend.

8. Anilin + Sulfanilsäure.

Säuregelb des Handels. Das Ca-Salz bildet ein gelbes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: hellgelb, absorbiert im äussersten Violett. Beim Verdünnen mit Wasser wird sie blassorange und zeigt einen Schatten auf F, Max. λ 490.

9. Anilin + Amidoazobenzoldisulfosäure.

Die freie Säure bildet ein dunkelrotviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: gelb, absorbiert wie Nr. 8. Beim Verdünnen wird die Lösung intensiv rot mit breiter Absorption im Grün.

10. Anilin + Amidoazoorthotoluol.

(Orthotoluidin.) Rotes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: gelb, absorbiert weiter nach Rot wie Amidoazobenzol Nr. 7. Beim Verdünnen wird die Lösung rot und zeigt einen dicken Schatten zwischen D und F.

11. Anilin + Amidoazotoluolsulfosäure.

Na-Salz, orangegelbe Paste.

H_2SO_4-Lösung: hellgrüngelb. Die Lösung absorbiert weiter nach Rot, wie die korrespondierende Benzolverbindung. Mit Wasser verdünnt wird die Lösung rot und absorbiert im Grün analog Nr. 10.

12. Anilin + *m*-Phenylendiamin.

Chrysoïdin[1]) violettbraune Nadeln.

H_2SO_4-Lösung: intensiv gelb, absorbiert das äusserste Violett, mit angedeuteter Zweistreifung. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung intensiv rot mit dickem Streif im Grün.

13. Anilin + α-Naphtol ist schwer ganz rein darzustellen. Im reinsten Zustand schwarzviolette Nadeln. Schmelzp. 206° (Zinke, Witt).

H_2SO_4-Lösung: blauviolett zeigt Streif auf D und im äussersten Rot. Beim Verdünnen mit Wasser rotstichiger mit Schatten im Grün und Streif zwischen *d* und D.

14. Anilin + β-Naphtol im „Sudan I" des Handels.

Hellrotes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: intensiv hellrot, zeigt einen scharfen β-Streif und einen deutlich zweiteiligen α-Streif. Beim Verdünnen mit H_2O hellgelbe etwas fluoreszierende Lösung mit Schatten von ca. λ 545 — F.

15. Anilin + α-Naphtoläthyläther.

Schöne hellrote Nadeln.

H_2SO_4-Lösung: im Lösungsmoment rotviolett, dann blauviolett. Letztere Farbe zeigt genau die Absorption wie Benzolazo-α-Naphtol Nr. 13, bei ersterer dagegen fehlt der Streif im äussersten Rot. Witt hat nachgewiesen, dass durch H_2SO_4 die Äthergruppe abgespalten wird.

16. Fügt man nun Alkohol zur H_2SO_4-Lösung von Benzolazo-α-Naphtol, so tritt dieselbe rotviolette Färbung mit derselben Absorption wie bei Nr. 15 ein. Hier haben wir es also auch mit einem Verdünnungsspektrum zu thun, welches jedoch wegen der relativ kleinen Zahl von Alkoholelementen sofort dem ursprünglichen Platz macht.

---

[1]) Die isomeren Chrysoïdine sind noch nicht dargestellt.

17. Anilin + 1·8 Dioxynaphtalin.

Dieser Farbstoff scheint durch den Disazokörp. $C_{10}H_4(OH)_2(N_2C_6H_5)_2$ verunreinigt zu sein.

H_2SO_4-Lösung: in dünnen Schichten intensiv blau, in dickeren dagegen dunkelrot. Letztere Färbung scheint, der Analogie bei ähnlichen Körpern nach, dem Monazokörper zuzukommen. Sie zeigt den Streif über Dd am deutlichsten. Die blaue Farbe scheint dem Disazokörper zuzukommen.

18. Anilin + 1·8 Dioxynaphtalin.

Es tritt hier eine verwaschene Absorption im ganzen Rot ein, wahrscheinlich durch Überdeckung der Absorptionen von Nr. 17 und 18. Die Sache ist jedoch unsicher und muss einer genaueren Untersuchung vorbehalten bleiben.

19. Anilin + 2·7 Dioxynaphtalin. Rotbraune Paste.

H_2SO_4-Lösung: intensiv hellrot, Absorption sehr klar gestreift. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung bläulicher und zeigt einen Schatten von D bis über F.

20. Anilin + α-Naptholmonosulfosäure 1. 4 (N. W.).

Die komponierende Säure ist mit dem D. R. P. 26012 patentiert. Das *Na*-Salz des Farbstoffs ist ein rotbraunes Pulver (Tropäolin 0000).

H_2SO_4-Lösung: rot, zeigt zwei nahezu gleiche Streifen. Beim Verdünnen mit Wasser tritt keine Farbänderung ein.

21. Anilin + α-Naphtolmonosulfosäure 1. 5 (Cleve).

Das *Na*-Salz ist ein ziegelrotes Pulver (Cochenillescharlach G.).

H_2SO_4-Lösung: kirschrot, zeigt zwei sehr verwaschne Streifen. Max. β unsicher, ungefähr bei λ 570.

22. Anilin + β-Naphtolmonosulfosäure 2. 5 (Dahl).

Dunkelrote Paste. *Na*-Salz.

H_2SO_4-Lösung: rotgelb, zeigt zwei scharfbegrenzte Streifen.

23. Anilin + β-Naphtolmonosulfosäure 2. 6 (Schäffer).

Na-Salz, feurig-rotes Pulver. (Ponceau 4. G. B.)

H_2SO_4-Lösung: orangegelb, zeigt zweistreifige Absorption, die schon von H. W. Vogel genauer untersucht ist. Siehe dessen Lehrbuch der Spektr.

24. Anilin + β-Naphtolmonosulfosäure 2. 7 (F Säure).

Na-Salz, rote glänzende Krystallblättchen.

H_2SO_4-Lösung: orangegelb, zeigt auch bei grosser Verdünnung zwei deutlich getrennte scharfe Streifen.

25. Anilin + β-Naphtolmonosulfosäure 2.8 (Bayer).

Na-Salz, hellrotes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: rotgelb, zeigt ähnliche Absorption wie Nr. 23, nur Max. β wenig nach Blau verschoben. Schon von H. W. Vogel untersucht.

26. Anilin + α-Naphtoldisulfosäure (König).

Das *Na*-Salz krystallisiert mit drei Krystall H_2O in prachtvollen braunroten Nädelchen.

H_2SO_4-Lösung: hellrot, zeigt zwei gut getrennte Streifen von nahezu gleicher Intensität und Breite.

27. Anilin + β-Naphtoldisulfosäure 2. 3. 6 (R Säure).

Na-Salz, feurig-rotes Pulver (Ponceau 2 G.)

H_2SO_4-Lösung: kirschrot, von H. W. Vogel untersucht.

28. Anilin + β-Naphtoldisulfosäure 2.6.8 (G Säure).

Na-Salz, hellrote Krystallblättchen (Orangegelb).

H_2SO_4-Lösung: orange, zeigt zwei verwaschne Streifen von C über F.

29. Anilin + α-Naphtylamin. Schwarzes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: weinrot, zeigt zwei sehr verwaschene Streifen im Grün, Max. β unsicher bei circa λ 560. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung prachtvoll violett, während sich das Maximum von β mehr nach Rot verschiebt, etwa nach λ 570.

30. Anilin + β-Naphtylamin.

Dieser Farbstoff krystallisiert aus Alkohol in schönen braunroten Nädelchen.

H_2SO_4-Lösung: violett, absorbiert weiter nach Rot wie der isomere α-Körper. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung intensiv rot, mit Verschiebung des Streifens nach Blau etwa von D bis über F. Bei weiterer Verdünnung schwacher Schatten im Grün.

31. Anilin + α-Naphtylaminmonosulfosäure 1. 4.

(Naphtionsäure.) *Na*-Salz, ziegelrote Paste.

H_2SO_4-Lösung: rotgelb, zeigt einen breiten Streif von circa λ 450 über F. Max. zwischen F und λ 500. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung intensiv rotviolett mit gleichmässiger Absorption zwischen D und F. Sehr schwache Maxima auf λ 545 und λ 495.

32. Anilin + α-Naphtylaminmonosulfosäure 1. 5. (Laurenth.) *Na*-Salz, braunrotes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: gelb mit breiter Auslöschung. Maximum zwischen λ 495 und λ 480. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung blauviolett mit ähnlicher Absorption wie Nr. 31.

33. Anilin + α-Naphtylaminmonosulfosäure 1. 8. (Schöllkopfsche Säure). *Na*-Salz, schwarzbraune Paste.

H_2SO_4-Lösung: braun mit breiter Absorption von circa λ 545 bis λ 450. Max. zwischen λ 500 und F. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein wenig intensives Violett mit Schatten im Grün und schwachen Erhebungen auf λ 575 und λ 495.

34. Anilin + β-Naphtylaminsulfosäure 2. 5 (Dahl).

Na-Salz, orange Paste.

H_2SO_4-Lösung: rot, zeigt zwei deutlich getrennte Streifen von gleicher Intensität und Breite. Beim Verdünnen mit Wasser tritt keine Farbenänderung ein.

35. Anilin + β-Naphtylaminsulfosäure 2. 6 (Brönner).

Na-Salz, orange Krystallblättchen.

H_2SO_4-Lösung: intensiv rotviolett, zeigt zwei etwas verschwommene Streifen.

36. Anilin + β-Naphtylaminsulfosäure 2. 7 (F oder δ Säure). *Na*-Salz, orange Krystallblättchen.

H_2SO_4-Lösung: verhält sich genau wie No. 35.

37. Anilin + β-Naphtylaminsulfosäure 2. 3. 6 (R Säure).

Na-Salz, orange Pulver.

H_2SO_4-Lösung: intensiv rot, zeigt sehr verschwommene Streifen von gleicher Intensität und Breite. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung intensiv violett mit Verschiebung von β gegen Rot.

II. Farben aus Amidoazobenzol.

38. Amidoazobenzol + α-Naphtol.

H_2SO_4-Lösung: grün, zeigt zwei sehr verschmolzene Streifen. Beim Verdünnen mit Wasser geht die Färbung durch blassblau in blassrot, ohne deutliche Spektralerscheinung zu geben.

39. Amidoazobenzol + β-Naphtol.

H_2SO_4-Lösung: grün, mit deutlicherer Zweistreifung. Beim Verdünnen mit Wasser zeigt sich ein besseres Blau wie bei No. 38 mit schmaler Absorption auf *d*; dann bei weiterer Verdünnung wird die Lösung blassgelb, ohne merkliche Absorption.

40. Amidoazobenzol + α-Naphtolmonosulfosäure.

Na-Salz, braunrotes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: violett, zeigt zwei sehr schön klargetrennte Streifen.

41. Amidoazobenzol + β-Naphtolmonosulfos. 2. 8 (Bayersche Säure). *Na*-Salz, rotes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: rotviolett, zeigt sehr verschwommene Streifen. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung intensiv blau mit Verschiebung der Streifen gegen Rot, dann blassrot mit zweiteiligem Schatten im Grün. Die Farbenumschläge sind sehr scharf.

42. Amidoazobenzol + β-Naphtolmonosulfos. 2. 6 (Schäfferscbe Säure). *Na*-Salz, braune Paste.

H_2SO_4-Lösung: blau, zeigt zwei etwas verlaufende, nach aussen scharf begrenzte Streifen. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung orangerot (sehr hell).

43. Amidoazobenzol + α-Naphtoldisulfosäure 1. 4. 8 (Schöllkopfsche Säure). *Na*-Salz, feurig-dunkelrotes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau, zeigt zwei fast zu einem verschmolzene Streifen. Beim Verdünnen mit Wasser ändert sich die Farbe durch Grün in Rosa.

44. Amidoazobenzol + β-Naphtoldisulfosäure 2. 3. 6 (R. Säure). *Na*-Salz, dunkelrotes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: intensiv rotviolett, zeigt klare scharf getrennte Streifen. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst intensiv blau, dann blassrot, beide Farben spektral gut charakterisiert.

45. Amidoazobenzol + β-Naphtoldisulfosäure 2. 6. 8 (G. Säure). *Na*-Salz, feurig-dunkelrotes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: rotviolett, β nach Rot scharf begrenzt, α gegen F abfallend. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst tiefblau, mit Verschiebung der Absorption gegen Rot, dann blassrosa.

46. Amidoazobenzol + α-Naphtoltrisulfosäure.
Blauschwarzes metallisch glänzendes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: blauviolett, zeigt zwei sehr klare Streifen von gleicher Breite. Beim Verdünnen mit Wasser erst blau mit Verschmelzung der Streifen und Verschiebung gegen Rot, dann blassrotviolett mit Schatten im Grün.

47. Amidoazobenzol + β-Naphtoltrisulfosäure.
Na-Salz, braunviolettes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: rotviolett, zeigt zwei weniger deutlich getrennte Streifen. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung blau mit Verschiebung des Streifens gegen Rot, dann blassgelb.

III. Farbstoffe aus Amidoazotoluol.

48. Amidoazotoluol + α-Naphtol.
Braunschwarzes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: grün mit zweiseitiger Auslöschung (im Rot intensiver).

49. Amidoazotoluol + β-Naphtol.

Braunrotes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: dunkelgrün, zeigt prachtvolle klare Absorptionsstreifen. Auch hier beobachtete Verfasser eine schwache Auslöschung im Blau, welche nach seiner Ansicht von einer Verunreinigung durch unverändertes Amidoazotoluol herrührt. Siehe dessen Spektrum No. 10.

50. Amidoazotoluol + α-Naphtolmonosulfosäure.

Na-Salz, dunkelviolettes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: blau, zeigt zwei nicht ganz klar getrennte Streifen, β scharf gegen Rot begrenzt. Beim Verdünnen blassrosa.

51. Amidoazotoluol + β-Naphtolmonosulfos. 2. 8 (Bayersche Säure).

Na-Salz, dunkelrotes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau, zeigt zwei klare getrennte Streifen. Beim Verdünnen blassrosa.

52. Amidoazotoluol + β-Naphtolmonosulfosäure 2. 6. (Schäffersche Säure.)

Na-Salz, dunkelrotes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau, zeigt zwei klar getrennte Streifen, die weiter gegen Rot liegen, wie bei dem isomeren Farbstoff. Mit Wasser wird die Lösung blassgelb.

53. Amidoazotoluol + α-Naphtoldisulfosäure 1.4.8. (Schöllkopfsche Säure.)

Na-Salz, dunkelviolettes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: blau, Absorption ähnlich der von No. 51. Mit Wasser wird die Lösung grün, dann blassrosa.

54. Amidoazotoluol + β-Naphtoldisulfosäure 2. 3. 6. (R. Säure.) *Na*-Salz, dunkelviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau, zeigt zwei klar getrennte Streifen. Beim Verdünnen wird die Lösung grün, dann blassrosa.

55. Amidoazotoluol + β-Naphtoldisulfosäure 2. 6. 8. (G. Säure.) *Na*-Salz, dunkelviolettes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: braunrot, beim Verdünnen durch Grün in Rosa, spektral ähnlich der vorigen.

56. Amidoazotoluol + α-Naphtoltrisulfosäure.

Na-Salz, dunkelviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: braungelb, zeigt zwei hübsch klare Streifen, ausserdem schwache Auslöschung im Blau. Siehe Nr. 49.

IV. Farbstoff aus Amidoazoxylol.

57. Amidoazoxylol + α-Naphtolmonosulfosäure.

Na-Salz, dunkelviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau mit Auslöschung des äussersten Rot. Der Analogie nach ist eine Begrenzung im Ultrarot zu vermuten. Beim Verdünnen wird die Lösung blassgelb.

V. Farbstoffe aus Amidoazobenzolsulfosäure.

58. Amidoazobenzolmonosulfosäure + α-Naphtol.

Na-Salz, dunkelviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: dunkelgrün, mit zweiseitiger Absorption, wovon nur die im Rot dem reinen Produkt zuzukommen scheint. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst intensiv blauviolett, dann teilt sich die Färbung, und man hat unten eine grüne, darauf eine intensiv rote und dann eine blaue Schicht.

59. Amidoazobenzolmonosulfosäure + β-Naphtol.

Na-Salz, rotviolettes Pulver.

H_2-SO_4-Lösung: grün, Auslöschung des äussersten Rots. Beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe durch Blau in Blassrot über.

60. Amidoazobenzolmonos. + β-Naphtolmonos. 2. 8.

Na-Salz, dunkelrotes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau, mit einfachem Streifen. Max. unsicher. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung hellrosa.

61. Amidoazobenzolmonos. + α-Naphtoldis. 1. 4. 8.

Na-Salz, rot-violettes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: blau. Der β-Streif ist sehr scharf, α dagegen breit und verwaschen. Beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe durch hellblau mit Verschiebung des Streifs gegen Rot in Rot über (Schatten im Grün).

62. Amidoazobenzolmonos. + β-Naphtoldis. 2. 3. 6.

Na-Salz, rotviolettes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: blauviolette Absorption weiter nach Blau als Nr. 61, sonst ähnlich desgl. beim Verdünnen.

63. Amidoazobenzolmonos. + β-Naphtoldisulfos. 2. 6. 8.

Na-Salz, feurigrotes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: violett, zeigt einfache Auslöschung über D. Beim Verdünnen mit Wasser ändert sich die Farbe durch Blau in Hellrosa.

64. Amidoazobenzolmonos. + α-Naphtoltrisulfos.

Na-Salz, dunkelviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blauviolett, zeigt einfachen breiten Streif. Beim Verdünnen wird die Lösung blau, dann blassrot.

65. Amidoazobenzolmonos. + β-Naphtoltrisulfos.

Na-Salz, braunviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: violett mit breitem Streif über D nach F. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung intensiv blau, dann blassrot.

VI. Farben aus Amidoazobenzoldisulfosäure.

66. Amidoazobenzoldisulfos. + α-Naphtol.

Na-Salz, dunkelviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: grün mit zweiseitiger Absorption. Vergl. Nr. 49. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung blau und geht dann in Hellrot mit Schatten auf F über.

67. Amidoazobenzoldisulfos. + β-Naphtol.

Na-Salz, dunkelrotes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: grün, Absorption analog Nr. 66. Der Streif im Rot erscheint nur etwas mehr gegen Blau gerückt. Beim Verdünnen mit Wasser geht die Lösung schnell durch Blau in Blassgelb über.

68. Amidoazobenzoldisulfos. + α-Naphtolmonosulfos.

Na-Salz, dunkelviolettes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: blau mit etwas verschwommenen Streifen. Nach Rot scharf begrenzt. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung rosaviolett mit Schatten im Grün.

69. Amidoazobenzoldisulfos. + β-Naphtolmonosulfos. 2. 8.

Na-Salz, feurig dunkelrotes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau mit nicht erkennbarer Zweistreifung. Beim Verdünnen wird die Lösung braunviolett und absorbiert stark im Grün von λ 545. F.

70. Amidoazobenzoldisulfos. + β-Naphtolmonosulfos. 2. 6.

Ba-Salz, feurigrotes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: blau mit ähnlicher Absorption wie Nr. 69. Beim Verdünnen mit Wasser dagegen wird die Lösung blassgelb ohne besondere Absorptionserscheinungen.

71. Amidoazobenzoldisulfos. + α-Naphtoldisulfos. 1. 4. 8.

Na-Salz, braunrote, metallisch glänzende Paste.

H_2SO_4-Lösung: dunkelblau. β zeigt sich scharf und kräftig, α dagegen nur schwach. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung rot und zeigt schwach zweistreifigen Schatten im Grün.

72. Amidoazobenzoldisulfosäure + β-Naphtoldis. 2. 3. 6.

Na-Salz, braunrotes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau mit zwei etwas verschwimmenden Streifen. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung rotviolett.

73. Amidoazobenzoldisulfos. + β-Naphtoldis. 2. 6. 8.

Na-Salz, braunrotes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: violett mit Streif auf D. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst hellblau mit Verschiebung des Streifens nach Rot, dann rot mit Schatten im Grün.

74. Amidoazobenzoldisulfos. + α-Naphtoltrisulfos.

Ba-Salz, rotviolettes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: himmelblau mit ähnlicher Absorption wie Nr. 71. α ist sehr schwach. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung rot mit zweistreifigem Schatten im Grün.

75. Amidoazobenzoldisulfos. + β-Naphtoltrisulfos.

Na-Salz, dunkelgrüne metallisch glänzende Paste.

H_2SO_4-Lösung: blauviolett wird mit etwas Wasser blau und zeigt dann dieselbe Absorption wie Nr. 74. Mit mehr Wasser rot und Schatten im Grün.

VII. Farben aus Amidoazotoluolmonosulfosäure.

76. Amidoazotoluolmonos. + α-Naphtol.

Na-Salz, dunkelviolettes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: dunkelgrün mit zweiseitiger Absorption. Vergleiche Nr. 48 und 49. Eine scharfe Begrenzung im Ultra ist zu vermuten. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung rot mit Schatten von D nach F.

77. Amidoazotoluolmonos. + β-Naphtol.

Na-Salz, dunkelviolettes Krystallpulver.

H_2SO-Lösung: grün. Spektrales Verhalten ähnlich dem von Nr. 76. Absorption im Rot etwas mehr gegen Blau verschoben.

78. Amidoazotoluolmonos. + α-Naphtolmonos.

Na-Salz, dunkelviolettes Krystallpulver.

H_2SO_4-Lösung: blau mit etwas verschwimmenden Streifen und einer schwachen Auslöschung auf F. Beim Verdünnen mit Wasser verschiebt sich der Streif etwas gegen Rot und die Lösung wird blaugrün, bei weiterer Verdünnung blassrot.

79. Amidoazotoluolmonos. + β-Naphtolmonos. 2. 8.

Na-Salz, feurig dunkelviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau, zeigt gut getrennte Streifen und geht beim Verdünnen mit Wasser durch Hellblau in Blassrot über.

80. Amidoazotoluolmonos. + β-Naphtolmonos. 2. 6.

Na-Salz, dunkelviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau, absorbiert sehr ähnlich Nr. 78.

81. Amidoazotoluolsulfos. + α-Naphtoldisulfos. 1. 4. 8.

Na-Salz, dunkelviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau mit Absorption genau wie Nr. 72, geht beim Verdünnen mit Wasser durch Hellblau in Blassrot über.

82. Amidoazotoluolsulfos. + β-Naphtoldisulfos. 2. 3. 6.

Na-Salz, schwarzviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blaugrün, zeigt zwei nicht sehr klare Streifen. Verdünnungsfarben sind erst blau, mit schwachem Streif, zwischen C und d, dann blassrosa.

83. Amidoazotoluolsulfos. + α-Naphtoltrisulfos.

Na-Salz, dunkelviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau mit klaren Streifen. Beim Verdünnen wird die Lösung intensiv rot.

84. Amidoazotoluolsulfos. + β-Naphtoltrisulfos.

Na-Salz, dunkelviolettes Pulver.

H_2SO_4-Lösung: blau, zeigt zwei gut getrennte schmale scharfe Streifen und geht beim Verdünnen mit Wasser durch Grün in Rot über.

Benzidin, Tolidin und ähnliche Farbstoffe.

Aus dieser Klasse von Azofarben[1]) standen dem Verfasser nur 23 zur Verfügung. Da es jedoch zu weit führen würde, hier noch einmal jeden einzelnen Farbstoff genau zu beschreiben, so beschränkt sich Verfasser auf eine zusammenfassende Behandlung der ganzen Gruppe.

Die Farbstoffe mit verhältnismässig kleinen Komponenten z. B. Phenol, Phenoläthyläther, Salicylsäure, stellen gelbe Pulver dar, die sich mit rotvioletter oder karminroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure lösen. Diese Lösungen absorbieren zwischen F und D. Bei Farbstoffen mit Komponenten aus der Naphtalinreihe ist die Schwefelsäurelösung der mehr dunkel gefärbten Pulver ausnahmslos blau, und die Absorption erstreckt sich bis in das Ultrarot.

---

[1]) Sogenannte substantive Farben, weil sie sich ohne Beize mit der Baumwolle vereinigen können.

Wiederholung der Farbenspektra von 1—107.

	G F bE D d C B	Rel. Intens.	Rel. Breite	$\lambda\beta$	$\lambda\alpha$	
1.						Anilin + Phenol
2.						Sulfanilsäure + Do.
3.						Metanilsäure + Do.
4.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	488	450	Anilin + Resorcin
5.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	490	405	Do + Phloroglucin
6.		$\alpha < \beta$	$\alpha < \beta$	490	?	Sulfanilsäure + Do.
7.						Anilin + Anilin
8.						Do + Sulfanilsäure
9.						Do + Amidobenzoldisulfosäure
10.						Do + Orthotoluidin
11.						do + Amidotoluolsulfos.
12.						do + Phenylendiamin
13.				585		do + α Naphtol
14.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	563	517	do + β Naphtol
15.						do + α Naphtoläthyläther
16.						do + α Naphtol mit Alkoh. ver.
17.						do + Dioxynaphtalin 1.8
18.						2 Anilin + do unsicher
19.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	545	498	Anilin + do 2.7
20.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	547	500	Do + α Naphtolsulfos. 1.4
21.		$\alpha = \beta$	$\alpha = \beta$	unsicher		Do + α do 1.5
22.		$\alpha = \beta$	$\alpha > \beta$	525	493	Do + β do 2.5
23.		$\alpha > \beta$	$\alpha > \beta$	526,5	495	Do + β do 2.6
24.		$\alpha > \beta$	$\alpha > \beta$	534		Do + β do 2.7
25.		$\alpha > \beta$	$\alpha > \beta$	522	495	Do + β do 2.8
26.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	557	500	Do + α Naphtoldisulfos.
27.		$\alpha = \beta$	$\alpha = \beta$	528	496	Do + β do 2.3.6
28.		$\alpha = \beta$	$\alpha > \beta$	503	487	Do + β do 2.6.8

	G F b E D C B	Rel. Intens.	Rel. Breite	λ.β.	λ.α.	
29.						Anilin + α Naphtylamin
30.				585		Do + β Do
31.						Do + α Naphtylaminsulfos. 1.4
32.						Do + α Do 1.5
33.						Do + α Do 1.8
34.		$\alpha = \beta$	$\alpha = \beta$	543	498	Do + β Do 2.5
35.		$\alpha < \beta$	$\alpha < \beta$	545	495	Do + β Do 2.6
36.		$\alpha < \beta$	$\alpha < \beta$	545	495	Do + β Do 2.7
37.		$\alpha = \beta$	$\alpha = \beta$	539	495	Do + β Naphtylamindisulfos 2.3.6.
38.		$\alpha < \beta$		655	625	Amidoazobenzol + α Naphtol
39.		$\alpha < \beta$		640	580	Do + β Naphtol
40.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	627	575	Do + α Naphtolmonosulfos.
41.		$\alpha = \beta$	$\alpha > \beta$	598	572	Do + β Do 2.8
42.		$\alpha < \beta$	$\alpha = \beta$	610	580	Do + β Do 2.6
43.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	630	575	Do + α Naphtoldisulfos. 1.4.8.
44.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	616	573	Do + β Do 2.3.6
45.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	592	550	Do + β Do 2.6.8
46.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	620	573	Do + α Naphtoltrisulfos.
47.		$\alpha = \beta$	$\alpha > \beta$	600	555	Do + β Do
48.						Amidoazotoluol + α Naphtol
49.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	656	604	Do + β Naphtol
50.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	629	589	Do + α Naphtolmonosulfos.
51.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	620	580	Do + β Do 2.8
52.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	630	589	Do + β Do 2.6
53.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	630	575	Do + α Naphtoldisulfos 1.4.8
54.		$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	635	580	Do + β Do 2.3.6
55.		$\alpha = \beta$	$\alpha > \beta$	615	580	Do + β Do 2.6.8
56.		$\alpha < \beta$	$\alpha = \beta$	640	592	Do + α Naphtoltrisulfos.
57.						Amidoazoxylol + α Naphtolsulfos.

	G	F	bE	D	δ	C	B	Rel. Intens.	Rel. Breite	λ. β.	λ. α.	
58.												Amidoazobenzolsulfos. + α Naphtol
59.												do + β do
60.												do + β Naphtolsulfosäure 2.8
61.								$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	642	?	do + α Naphtoldisulfosäure 1.4.8
62.								$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	607	575	do + β do 2.3.6.
63.										587		do + β do 2.6.8
64.												do + α Naphtoltrisulfosäure
65.												do + β do
66.												Amidoazobenzoldisulfos. + α Naphtol
67.												do + β do
68.								$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	688	596	do + α Naphtolsulfosäure
69.										620		do + β do 2.8
70.												do + β do 2.6
71.								$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	631	584	do + α Naphtoldisulfos. 1.4.8.
72.								$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	630	575	do + β do 2.3.6.
73.										589		do + β do 2.6.8.
74.								$\alpha < \beta$	$\alpha = \beta$	629	582	do + α Naphtoltrisulfosäure
75.								$\alpha < \beta$	$\alpha < \beta$	607	580	do + β do
76.												Amidoazotoluolsulfos. + α Naphtol
77.												do + β do
78.								$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	647	589	do + α Naphtolsulfosäure
79.								$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	630	585	do + β do 2.8
80.								$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	650	589	do + β do 2.6
81.								$\alpha - \beta$	$\alpha > \beta$	630	575	do + α Naphtoldisulfos. 1.4.8.
82.								$\alpha < \beta$	$\alpha > \beta$	630	580	do + β Naphtoldisulfos. 2.3.6
83.								$\alpha < \beta$	$\alpha = \beta$	650	?	do + α Naphtoltrisulfosäure
84.								$\alpha < \beta$	$\alpha = \beta$	630	585	do + β do

	G F bE D a C B	Farbenwechsel beim Verdünnen mit H_2O.		
85.		aus rothviolett in hellgelb.	Benzidin + 2 salicylsaures Na	(Chrysamin)
86.		aus rothviolett in hellviolett	Tolidin + do	
87.		aus blau in hellviolett	Benzidin + { Sulfanilsaures Na / Naphthionsaures Na	(Congo G. R)
88.		do in hellblau	do + 2 Naphthionsaures Na	(Congo)
89.		do in blauviolett	do + { Naphthionsaures Na / α Naphtoldisulfosaures Na	(Congo. Corinth)
90.		do in hellblau	do + { β Naphtylamindisulfos Na / β Naphtylaminsulfos Na	(Brillant Congo G.)
91.		do.	Tolidin + { Naphthionsaures Na / Resorcin	(Congo 4 R)
92.		do.	do + 2 Naphthions Na	(Benzopurpurin 4 B)
93.		do in hellviolett	do + { Naphthions. Na / Naphtolmonosulfos Na	(Congo Corinth B)
94.		do in hellrosa	do + { β Naphtylamindisulfos Na / β Naphtylaminmonosulfos Na	(Brillant Congo R)
95.		do in hellroth	do + 2 α Naphtolsulfos Na	(Azoblau)
96.		do in hellblau	do + 2 α Naphtylaminsulfos Na (Laurent's)	(Benzopurpurin 6 B)
97.		do in blauviolett	do + 2 β do (Brönner)	(Benzopurpurin B)
98.		do in gelb	do + 2 β do (δ.)	(Deltapurpurin 5 B)
99.		do in hellblau	do + { methyl-β-naphtylaminsulfos δ / β naphtylaminsulfos δ	(Rosazurin B.)
100.		aus carminroth in hellroth	Diamidostilbendisulfos + 2 Phenol	(Brillant gelb.)
101.		aus rothviolett in hellviolett	do + 2 Phenoläthyläther	(Chrysophenin)
102.		aus carminroth in hellroth	do + 2 Salicylsaures Na	(Hessisch Gelb.)
103.		aus blau in violett	do + 2 β-Naphtylaminsulfos (Brönner)	(Hessisch Purpur B)
104.		do in hellblau	Dianisidin + 2 α-Naphtolsulfos Na	(Benzoazurin G)
105.		do	do + { Naphthionsaures Na / α Naphtolsulfos Na	(Azoviolett)
106.		do	do + 2 methyl-β-naphtylaminsulfos Na δ	(Heliotrop)
107.		do in hellrosa	Tolidin + do	(Rosazurin B)

Zweistreifung lässt sich hier weder okular noch photographisch nachweisen; sie ist jedoch aus der Analogie mit der fast durchgängigen Zweistreifung der Absorptionen zu vermuten.

Vielleicht lässt sie sich mit Hilfe einer empfindlichen Thermosäule, oder eines Bolometers nachweisen.

Alles Nähere ist, soweit es von Interesse sein kann, in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt worden.

Ergebnisse der Untersuchung.

Es bleibt jetzt noch übrig, das gesammelte Spektrenmaterial vergleichend in seinen Beziehungen zur Konstitution der Farbstoffe zu betrachten.

Es ergiebt sich in erster Linie eine sehr einfache Beziehung zwischen Kohlenstoffgehalt und Lage der Streifen im Spektrum.

In den beigefügten Zusammenstellungen von Spektren sind diese nach dem Kohlenstoffgehalt der Farben geordnet, und es lässt sich ohne weiteres erkennen, wie die Streifen beim Wachsen der Kohlenstoffzahl aus dem Violett in das Rot rücken.

Von dieser Regel ist in keinem Fall eine Ausnahme zu konstatieren.

Schütze bezeichnet eine solche Verschiebung von Violett nach Rot als „bathochrom", eine Verschiebung im umgekehrten Sinne als „hypsochrom".

Das Hydroxyl ist also eine bathochrome Gruppe, da es bei seinem Eintritt eine Verschiebung der Streifen nach Rot zu bewirkt.

Die Farbstoffe:

Anilin + Phenol Nr. 1 ⎫
do. + Resorcin „ 4 ⎬ der Tabelle
do. + Phloroglucin „ 5 ⎭

liefern Beispiele hierfür.

Ist das Hydroxyl im Naphtalinrest substituiert, so übt die Stellung einen sehr regelmässigen Einfluss auf die Absorption aus. Es absorbieren hier die α-Körper ausnahmslos um einen nahezu gleichen Betrag von ca. $20\,\mu\mu$ weiter nach Rot, wie die isomeren β-Verbindungen.

Es gilt diese Regel auch für die korrespondierenden Sulfosäuren, jedoch in beschränkterem Masse, da die verschiedene Stellung der Sulfogruppen selbst ebenfalls einen orientierenden Einfluss auf die Streifen ausübt.

Vergleichbare Beispiele bieten folgende Farbstoffe:

No.	X-Azo-α-Naphtol resp. Sulfosäure	No.	X-Azo-β-Naphtol resp. Sulfosäure	Differenz von β in Wellenlängen
13	Anilin + α-Naphtol	14	Anilin + β-Naphtol	22
20	do. + α-Naphtolmonosulfos.	23	do. + β-Naphtolmonosulfos.	20·5
38	Amidoazobenzol + α-Naphtol	39	Amidoazobenzol + β-Naphtol	15
40	do. + α-Naphtolmonosulfos.	42	do. + β-Naphtolmonosulfos.	17
46	do. + α-Naphtoltrisulfos.	47	do. + β-Naphtoltrisulfos.	20
74	Amidoazobenzoldisulfos. + do.	75	Amidoazobenzoldisulfos. + do.	22

I. Hydroxylsubstituirte Farben. vergl. Tab.

Nr.	G F bE DaCB	λ	Zahl der C-Atome	Stell. der Substit.	
48.			23	α	Amidoazotoluol + α Naphtol
49.		656	23	β	do + β do
38.		655	22	α	Amidoazobenzol + α Naphtol
39.		640		β	do + β do
13.		585	10	α	Anilin + α do
14		563		β	do + β do
5.		490	12		Anilin + Phloroglucin $(OH)_3$
4.		488			Anilin + Resorcin $(OH)_2$
1.					Anilin + Phenol OH

II. Amidsubstituirte Farben.

Nr.	G F bE DaCB	λ	Zahl der C-Atome	Stell. der Substit.	
30.		585	16	β	Anilin + β Naphtylamin
29.				α	do + α do
10.			13		Amidoazotoluol
12.			12		Anilin + Phenylendiamin
7.					Anilin + Anilin

Die Amidogruppe (NH_2) wirkt in dem einzigen vom Verfasser untersuchten Fall „bathochrom“ entgegengesetzt den Erfahrungen von Krüss[1]) und Schütze[2]).

Amidoazobenzol (1 NH_2) absorbiert weiter nach Blau als Chrysoïdin, welches eine NH_2-gruppe mehr enthält. Siehe Nr. 7 u. 12 der Tabelle.

Die Isomeriefälle bei X-Azo-Naphtylaminfarben verhalten sich gerade umgekehrt, wie bei den entsprechenden Naphtolfarben.

Hier sind es die β-Körper, welche ausnahmslos weiter nach Rot absorbieren, wie die isomeren α-Verbindungen.

Die Grösse dieser Verschiebungen lässt sich jedoch hier nicht genau messen, da die α-Körper sehr verwaschene und breite Absorptionen zeigen.

[1]) G. Krüss, Sitzungsber. der kgl. preuss. Akad. der Wiss. **34**, 715. 1887.
[2]) Schütze, dessen Abhandl. 122.

Dies gegensätzliche Verhalten der OH und NH_2 substituierten Farben stimmt auch mit den Erfahrungen von Schütze[1]) überein.

Warum diese Beziehungen der stellungsisomeren Körper zur Absorption, sowie zu anderen konstitutiven Eigenschaften (z. B. das elektrische Leitvermögen) so verschieden sind, lässt sich vorläufig noch nicht genau feststellen.

Es sind jedoch über diesen Gegenstand schon verschiedene Hypothesen[2]) aufgestellt worden.

Was endlich den Einfluss der substituierten Sulfogruppen anbetrifft, so liefert uns hier das Spektroskop bemerkenswerte Aufschlüsse selbst da, wo uns keine Farben- und Nuancenunterschiede mehr entgegentreten. Nach Schütze hat die Sulfogruppe einen sehr geringen Einfluss auf die Nüance der Farbstoffe, so dass er ihn bei seinen Erörterungen vernachlässigen zu können glaubt.

Treten die Sulfogruppen in den Diazorest der Farbstoffe ein, so erleiden die Streifen zwar Verschiebungen, es lassen sich jedoch hier keine Regelmässigkeiten feststellen. Die Streifung wird ausserdem durchweg undeutlicher und schwerer bestimmbar.

Treten dagegen Sulfogruppen in den Naphtalinrest ein, so dokumentiert sich ihr Einfluss als sehr regelmässig.

Vor allen Dingen erscheint hier die Sulfogruppe als „hypsochrom". Sie verschiebt bei ihrem Eintritt in einen Naphtolrest den Streifen regelmässig um ca. 30—40 $\mu\mu$ nach Blau. Während ferner bei den sulfofreien -A-Naphtolfarben die Zweistreifung nicht, oder nur sehr undeutlich zu erkennen ist, tritt solche bei den korrespondierenden Sulfosäuren stets klar hervor.

Zum Vergleich mögen die folgenden Farbstoffe dienen.

No.	X-A-α-Naphtol	No.	X-A-α-Naphtolmonosulfosäure	Differenz von β
13	Anilin + α-Naphtol	20		38
38	Amidoazobenzol + do.	40		38
48	Amidoazotoluol + do.	50		?
66	Amidoazobenzoldisulfos. + do.	68		?
76	Amidoazotoluolmonosulfos. + do.	78		?
	X-A-β-Naphtol		X-A-β-Naphtolmonosulfosäure Diff. von β	Differenz von β bei den isomeren Farben 2.8 und 2.6
		25	Anilin + (Bayer) 2·8	3·5
		23	do. + (Schäffer) 2·6	

[1]) Schütze, dessen Abhandl. 125. [2]) Dessen Abhandl. 120.

Nr.	X-A-β-Naphtol	Nr.	X-A-β-Naphtolmonosulfosäure	Diff. von β	Differenz von β bei den isomeren Farben 2.8 und 2.6
39	Amidoazobenzol + β-Naphtol	41	2·8	42	12
		42	2·6	30	
49	Amidoazotoluol + do.	51	2·8	36	10
		52	2·6	26	
59	Amidoazobenzolmonosulfosäure + do.	60	2·8	?	
			2·6		
67	Amidoazobenzoldisulfos. + do.	69	2·8	?	?
		70	2·6		
77	Amidoazotoluolmonosulfosäure + do.	79	2·8	?	20
		80	2·6		

In welcher Weise die verschiedene Stellung der Sulfogruppen die Streifen beeinflusst, zeigt ein Vergleich der Farbstoffe:

X-A-β-Naphtolmonosulfosäure 2·8

und X-A-β- do. 2·6

in obiger Tabelle.

Die letzteren absorbieren ausnahmslos etwas weiter nach Rot, und es wächst im allgemeinen die Grösse der Verschiebung mit der Molekulargrösse der Farbstoffe.

Treten weitere Sulfogruppen in den Naphtolrest ein, so bewirken sie im allgemeinen keine wesentliche Verschiebungen. Nur die Zweiteilung tritt immer klarer und schärfer hervor.

Einen auffallend regelmässigen Einfluss übt auch hier die Stellung der verschiedenen Sulfogruppen aus. Die isomeren Farben mit R.- und G.-Säure lassen sich sehr deutlich erkennen, es absorbieren erstere um 20—25 $\mu\mu$ weiter nach Rot.

Der hohe Wert (41 $\mu\mu$) in letzter Reihe der Tabelle dürfte vielleicht auf eine unsichere Beobachtung zurückzuführen sein.

Nr.	X-A-β-Naphtoldisulfosäure R. (2. 3. 6)	Nr.	X-A-β-Naphtoldisulfos. G. (2. 6. 8.)	Differenz von β in $\mu\mu$
27.	Anilin + do.	28.	Isomere	25
44.	Amidoazobenzol + do.	45.	„	24
54.	Amidoazotoluol + do.	55.	„	20
62.	Amidoazobenzolmonosulfos. + do.	63.	„	20
72.	Amidoazobenzoldisulfos. + do.	73.	„	41?

Tritt eine Sulfogruppe in einen Naphtylaminrest, so wird auch hier die Absorption in hypsochromem Sinn verändert. Die Verschiebung ist eine beträchtliche, sie lässt sich bei den α-Körpern wegen der Unschärfe der Streifen nicht messen, bei den β-Verbindungen dagegen beträgt sie

$40 \mu\mu$. Ausserdem tritt bei den Sulfosäuren die Zweiteilung der Streifen schärfer hervor.

Nr.	X-A-α-Naphtylamin	Nr.	X-A-α-Naphtylaminmonosulfosäure		Differenz von β in μμ
29.	Anilin + do.	31.	Anilin + do.	1. 4.	?
		32.	do. + do.	1. 5.	
		33.	do. + do.	1. 8.	
	X-A-β-Naphtylamin		X-A-β-Naphtylaminmonosulfosäure		
30.	Anilin + do.	34.	Anilin + do.	2. 5.	42
		35.	do. + do.	2. 6.	40
		36.	do. + do.	2. 7.	40

Bei Anilin + β-Naphtylamindisulfosäure (Nr. 37 der Tabelle) tritt eine weitere kleine Verschiebung von ca. $5 \mu\mu$ nach Blau ein. Die Zweiteilung ist auch hier klar und scharf.

Schliesslich ist noch in Bezug auf den Einfluss der Stellung der Sulfogruppe ein Fall anzuführen. Benzol-*o*-sulfosäure-azo-phenol (Nr. 2) absorbiert weiter nach Rot zu als Benzol-*m*-sulfosäure-azo-phenol (Nr. 3).

Aus dem Vergleich aller Fälle, in denen stellungsisomere Sulfosäuren sich verschieden verhalten, geht die interessante Thatsache hervor, dass, je näher sich die Sulfogruppen den farbbildenden Radikalen (NH_2, OH) befinden (d. h. in den Bildern unserer heutigen Strukturformeln), die Absorptionsstreifen der Lösungen um so weiter nach Rot zu liegen.

Zum Schluss dieser Arbeit sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass die vorliegenden spektralanalytischen Daten auch dem analytischen Chemiker von Nutzen sein können.

Die Analyse der Azofarben auf rein chemischen Wege[1] (durch Reduktion etc.) ist immer eine ziemlich mühsame und zeitraubende Arbeit.

Wenn auch nicht behauptet werden kann, dass mit dem Spektroskop in dieser Hinsicht alles zu erreichen ist, so ist auch nicht zu leugnen, dass es in mancher Weise zeitersparende Fingerzeige zu geben im Stande sein wird.

Resultate.

1. Die Absorptionsstreifen der Schwefelsäurelösungen von Azofarben wandern bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt derselben aus Violett nach Rot.

[1] O. N. Witt, Ber. **21**, 3468.

2a. Hydroxyl und Amid bewirken bei ihrem Eintritt Verschiebungen in demselben Sinne.

b. Die Stellung dieser Substituenden bethätigt einen durchaus regelmässigen Einfluss auf die Lage der Streifen.

3a. Die Sulfogruppe bewirkt bei ihrem Eintritt in den Naphtalinrest eine Verschiebung im umgekehrten Sinne. Die Grösse dieser Verschiebung ist in allen Fällen nahezu gleich und beträgt ca. 40 $\mu\mu$. Ausserdem tritt die Zweistreifung deutlicher und klarer hervor.

b. Die Stellung der Sulfogruppe bethätigt ebenfalls einen durchaus regelmässigen Einfluss.

Technol. und spektralanalyt. Laborat. der kgl. techn. Hochschule zu Berlin, Juni 1892.

Über Diffusionserscheinungen an Niederschlagsmembranen.

Von

Paul Walden.

Im Jahre 1867 machte M. Traube[1]) die wichtige Beobachtung, dass Lösungen gewisser Stoffe, welche miteinander Niederschläge bilden, an der Berührungsfläche zarte Häutchen liefern, deren bemerkenswerteste Eigenschaft ist, wohl dem Wasser freien Durchgang zu gestatten, nicht aber oder nur in geringer Menge den in wässriger Lösung befindlichen Stoffen. Eine Erklärung für dieses Verhalten der Niederschlagsmembranen sieht Traube in der Annahme, dass die Interstitien der verschiedenen Membranen von verschiedener Grösse, demnach nur für Körper passierbar sind, deren Molekularvolum kleiner als die Poren der Membranen ist, umgekehrt sind die Niederschlagsmembranen dann „Atomsiebe", mit deren Hilfe man „die relative Grösse der Atome" bestimmen kann. Auf dem Boden der elektrolytischen Dissociationstheorie stehend und die Resultate der Beobachtungen Traubes benutzend, hat W. Ostwald[2]) der Anschauung Ausdruck gegeben, „dass von einer Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit der Membranen für bestimmte Salze nicht wohl die Rede sein kann, wohl aber von einer solchen für bestimmte Ionen". Gegen diese Annahme Ostwalds hat sich nun neuerdings Tammann[3]) ausgesprochen. Dieser Forscher, der neben Traube wohl am ehesten und eifrigsten dem Studium der Niederschlagsmembranen obgelegen[4]), gelangt auf Grund seines recht umfangreichen Beobachtungsmaterials zu der Anschauung, dass sowohl die Auffassung Ostwalds über den Durchgang nur der Ionen, als auch die Traubes über die Atomsiebnatur der Niederschlagsmembranen einer wesentlichen Einschränkung bedürfen — die Permeabilität eines Stoffes sei nur eine Funktion seiner Löslichkeit in der Membran.

---

[1]) Archiv für Anatomie und Physiologie 1867, 87 ff.
[2]) Diese Zeitschr. **6**, 71 ff. 1890.
[3]) Nachr. der k. Gesellsch. der Wiss. etc. zu Göttingen 1891, Nr. 6, 213.
[4]) l. c., sowie ib. Nr. 3, 1; Wied. Ann. **34**, 310.

Die im nachfolgenden mitzuteilenden Beobachtungen sind zum grössten Teile im Jahre 1890[1]) auf Veranlassung und im Laboratorium des Herrn Prof. W. Ostwald in Leipzig angestellt worden, um die erwähnten Schlüsse aus den Versuchen Traubes einer eingehenderen Prüfung zu unterziehen, als mittelst des geringen damals vorhandenen Beobachtungsmaterials möglich war. Die quantitativen Teile, sowie einige ergänzende Beobachtungen in Bezug auf die Diffusion der Säuren bei Gegenwart von Neutralsalzen, Diffusion von Nichtelektrolyten u. a. m. habe ich im Laboratorium des Polytechnikums zu Riga durchgeführt.

Der Zweck der Untersuchung war:

1. die Wiederholung der Traubeschen Versuche;
2. die Ausdehnung solcher Diffusionsversuche auf eine möglichst grosse Zahl von Stoffen;
3. die Auffindung neuer Membranen; um alsdann
4. die Anschauung Traubes zu prüfen, dass die Membranen „Atomsiebe" seien;
5. durch Versuche der Annahme Ostwalds nahe zu treten, dass der Durchtritt der Elektrolyte wesentlich von ihren Ionen abhänge;
6. eingehender zu untersuchen, ob ein Zusammenhang aufzufinden sei zwischen der grösseren oder geringeren Permeabilität gelöster Stoffe durch eine gegebene Membran mit ihren anderen Eigenschaften.

Über die Versuchsanordnung.

Sowohl Traube als auch Tammann haben für ihre Untersuchungen die Niederschlagsmembranen ohne eine besondere Festigung benutzt, eine solche hat ihnen jedoch Pfeffer[2]) für seine messenden Versuche — nach ihm Adie[3]) — durch Ablagerung des Niederschlages in einer porösen Wand zu verleihen gewusst. Für meine Versuche wurde, um grössere Flüssigkeitsmengen und oft für eine längere Dauer miteinander in Kontakt bringen zu können, den äusserst feinen und leicht springenden Membranen auf folgende Weise eine genügende Festigkeit gegeben: unten und oben glattgeschliffene etwa 50 mm lange cylindrische Röhren (I) mit 10 mm innerem Durchmesser wurden unter Verschluss der oberen Öffnung durch den Daumen in eine 30—40° warme Gelatine-

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 71 (Anmerkung).
[2]) Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.
[3]) Journ. chem. Society 1891, 344.

lösung (10 g Gelatine in 50 ccm Wasser gelöst und mit ca. 1 ccm einer konzentrierten Ammoniumchromatlösung versetzt) versenkt, die überschüssige Gelatine nach dem Herausheben vorsichtig unter Umdrehung des Röhrchens abgestrichen und das so präparierte unten mit einer höchst zarten Gelatinemembran geschlossene Röhrchen der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt; unter Bräunung vollzieht sich die Umwandlung der löslichen Gelatine in die in Wasser schwer lösliche Modifikation; behufs Entfernung der anorganischen Salze aus der Gelatinemembran wird das Röhrchen innen mit lauwarmem Wasser gefüllt und in ein ebenfalls warmes Wasser enthaltendes, kleines, cylindrisches Gefäss getaucht — ein Halt wird dem Röhrchen durch Aufstülpen einer passend durchbohrten, verschiebbaren Korkscheibe gegeben. — Die also behandelten Röhrchen sind zu der Erzeugung von Niederschlagsmembranen direkt feucht (oder lufttrocken) zu benutzen: man bringt in das durch die Gelatinemembran unten geschlossene Röhrchen die eine Flüssigkeit, z. B. Ferrocyankaliumlösung, und taucht es alsdann in die zweite Salzlösung, z. B. Kupfersulfat, alsbald beginnt in der als Netzwerk dienenden Gelatinehaut die Bildung der Niederschlagsmembran; man fügt nun noch, je nach Bedarf, in das untere Gefäss oder in das Röhrchen die zu untersuchende Salzlösung, überlässt das Ganze die erforderliche Zeit hindurch sich selbst und kann nun beide Theile des kleinen Apparates durch einfaches Herausheben des Röhrchens, ohne jegliche Gefahr für ein Platzen der Membranen, Durchmischen der Flüssigkeiten u. s. w., getrennt und ohne Eile untersuchen.

Dieserart in einer Gelatinehaut niedergeschlagene Membranen haben sich für die nachfolgenden, mehrere Tausende betragenden Versuche bestens bewährt, sowohl durch ihre Haltbarkeit als auch durch die Einfachheit ihrer Herstellung.

I. Ferrocyankupfermembranen.

A. Salze.

Die angewandten Lösungen der Kupfersalze (Sulfat, Acetat, Nitrat und Chlorid) schwankten von 2—5 %, die des Ferrocyanats (Kalium-, Natrium- und Ammonium-) waren 5- bis 10-prozentig; die untersuchten Salzlösungen waren meist normal, und wurden die Versuche so angestellt, dass stets nahezu gleiche Volumina der Lösungen des einen Membranogens und des zu untersuchenden Salzes zusammengethan wurden. Geprüft wurde mit den gebräuchlichen Reagentien auf den am leichtesten nachweisbaren Bestandteil des Salzes, so z. B. bei Chlorkalium auf

das Chlorion mit Silbernitrat, bei Kaliumsulfat auf Schwefelsäure mit Baryumchlorid, bei Calciumchlorid auf Calcium mit Ammoniumoxalat u. s. w.

Bei Anwendung von Kupferacetat und Kalium (Natrium) ferrocyanid als Membranogene wurden mit nachfolgenden Salzen folgende Resultate erzielt:

Zu der im Röhrchen befindlichen $K_4 Fe Cy_6$-Lösung hinzugegeben, eine Stunde wirken lassen und alsdann die untere Kupferacetatlösung in salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ geprüft, gaben die Reaktion und waren somit durch die Membran getreten: Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorlithium, Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, Cyankalium, Rhodankalium; ferner chlorsaures Kali (mit Cd und H_2SO_4 nachher reduziert), jodsaures Kali (mit SO_2 und Stärke nachgewiesen), Fluorkalium (mit Baryumchlorid), Kaliumnitrit (Jodkaliumstärke), Kaliumnitrat (mit Eisenvitriol), Thalliumnitrat (mit JK); Ammonsulfat (mit $BaCl_2$), Natriumthiosulfat (mit $AgNO_3$), Natriumbisulfit. —

Nicht nachweisbar und somit nicht durchgetreten waren:

Oxalsaures Ammon (mit $CaCl_2$ geprüft), chromsaures und bichromsaures Kali (mit $BaCl_2$), Binatriumphosphat (mit molybdänsaurem Ammon), Natriumpyrophosphat (nach dreimaligem Eindampfen mit Salpetersäure geprüft mit molybdänsaurem Ammon), Binatriumarsenat (mit Bleiacetat), Kaliumferricyanid (mit $AgNO_3$), Kaliumsulfat[1]) (mit $BaCl_2$), Kaliumselenat[1]), chromoxalsaures Kali ($K_3Cr(COO)_6$) (mit $KMnO_4$ geprüft), Thalliumsulfat (mit $BaCl_2$), KJ^3 (mit Stärke), AsJ^3 (mit H_2S).

Ich will noch betonen, dass die Versuche verschieden abgeändert wurden: es wurde statt Kupferacetat bald Nitrat, bald Chlorid und Sulfat, statt Kalium- das Natrium- und Ammonferrocyanid gewählt; es wurden die Niederschlagsmembranen erst längere Zeit (eine Stunde und mehr) wachsen gelassen; es wurden die Gelatinemembranen erst mit der Kupfersalzlösung imbibiert; die gegenseitige Stellung der beiden membranogenen Flüssigkeiten wurde geändert; ebenso wurde die zu untersuchende Salzlösung bald dem einen, bald dem andern Membranogen hinzugegeben: die Resultate wurden dadurch in keiner Weise wesentlich geändert. — Speziell bei der Anordnung, wo im Röhrchen Kupferacetat, Trinatriumarsenit und Salzsäure (zur Verhinderung des Niederschlags von arsenigsaurem Kupfer), und im unteren Cylinderchen die Natriumferrocyanidlösung sich befand, wurde in dem letzteren

[1]) Indessen soll bemerkt werden, dass bei den sehr oft angestellten Versuchen zuweilen gerade ein der obigen Angabe entgegengesetztes Verhalten konstatiert wurde.

mit Schwefelwasserstoff eine starke Arsensulfidfällung erhalten, es war somit die arsenige Säure durch die Membran gegangen.

Sehr schwer war die Prüfung auf die Alkalisalze organischer Säuren, da nur für sehr wenige derselben scharfe Reaktionen vorhanden sind. Auf die einbasischen Fettsäuren (Essig-, Isobutter- und Valeriansäure) wurde mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol (Estergeruch), auf die Ameisensäure mit Quecksilberchloridlösung, auf Salicylsäure mit Eisenchlorid, hingegen auf die andern, unten aufgeführten Säuren durch vorsichtiges Abdampfen und Glühen der Kupfersulfatlösung — die Salze wurden stets zu dem Ferrocyanwasserstoffsalz hinzugegeben — geprüft, wobei im Falle eines Durchtritts eine Schwärzung des Rückstandes zu erwarten stand.

Es passieren die Membran (als Natronsalze untersucht):

Ameisensäure, Essigsäure, Trichloressigsäure (reduziert mit Natriumamalgam und auf Chlor geprüft), Isobuttersäure, Valeriansäure, Salicylsäure;

wenn überhaupt so in minimaler Menge (nur spurenhafte Schwärzung erhältlich):

Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Maleïnsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Pyroweinsäure, Weinsäure, Citronensäure, Pikramin- und Pikrinsäure (letztere gaben keine Verfärbung der Kupfersalzlösung).

Aus den obigen Versuchen hatte sich ergeben, dass sämtliche Halogensalze der Basen: Ammonium, Lithium, Natrium, Kalium und Thallium die Membran passieren; es war daher von Interesse, noch zu untersuchen, wie sich die alkylsubstituierten Ammoniumbasen verhalten würden, da man hier mit Leichtigkeit verschieden grosse Reste und in verschiedener Anzahl miteinander vergleichen konnte. Die hierauf bezüglichen Versuche wurden mit Röhrchen (II) ausgeführt, deren Lumen 15 mm und deren Länge 70 mm betrug, die demnach eine viel grössere Membran aufwiesen, als die eingangs beschriebenen Cylinderchen (I). Als Membranogene dienten Calcium-(Magnesium-)ferrocyanid und Kupfersulfat; es lassen sich hierbei vier Gruppen unterscheiden:

als salzsaure Salze passieren

1. mit Leichtigkeit die Membran — Hydroxylamin (durch Reduktion der Kupfersalze nachweisbar), Methylamin, Äthylamin, Propylamin (alle drei mit Silbernitrat Fällung gebend);
2. schwierig — Benzylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin (indem mit Silbernitrat nur eine Opalescenz erhalten wird, selbst nach vier- bis fünfstündiger Einwirkung);

3. in noch geringerer Menge — Trimethylamin und Triäthylamin (Silbernitrat giebt nur zuweilen eine ganz minime Opalescenz, vermutlich infolge Veruneinigung dieser Basen mit primären und secundären);
4. überhaupt nicht — Tetramethylammoniumjodid;

mit Leichtigkeit jedoch kann für die Körper 2. bis 4. mit Silbernitrat eine Fällung erhalten werden, falls die salzsauren Salze dieser Basen, statt wie oben zu Calciumferrocyanid, zu Kaliumferrocyanid hinzugegeben werden — ein Austausch tritt dann ein und es wandert das Chlorkalium hindurch.

Es ergiebt sich aus diesen Beobachtungen, dass der Eintritt einer Alkylgruppe in das Ammoniak nicht wesentlich dessen Wanderungsfähigkeit beeinflusst, dass jedoch mit einer zunehmenden Komplexität der Molekel ihre Beweglichkeit abnimmt; die Einführung von Alkylradikalen in das Ammoniak erhöht wohl dessen basische Funktionen, vermindert jedoch seine Durchgangsfähigkeit durch die Niederschlagsmembran.

Das Verhalten der Salze der Erdalkalimetalle (Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum) sollen die nachstehenden Beobachtungen illustrieren.

Eine Serie von Versuchen wurde mit dem engeren Röhrchen 1 durchgeführt; in demselben befand sich die Lösung des Kupferacetats und des zu untersuchenden Salzes, während im äusseren Gefäss Kaliumferrocyanid war.

Es konnten daselbst nach ein- bis vierstündigem Stehenlassen nachgewiesen werden, jedoch nicht jedesmal:

Baryumchlorid (mit Schwefelsäure), Calciumchlorid (mit Ammoniumoxalat;

indessen nicht:

Magnesiumchlorid (mit phosphorsaurem Natron), Strontiumnitrat (mit schwefelsaurem Kali und Ammoniumkarbonat).

War die Anordnung derart, dass im Röhrchen Natriumferrocyanid und die Erdalkalisalzlösung, im äusseren Gefäss aber Kupferacetat sich befand, so wurden nach dem Ausfällen des Kupfers durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen, jedoch nicht immer:

Magnesiumchlorid, Calciumchlorid;

indessen nicht

Strontiumchlorid.

Da diese Versuche es unentschieden lassen, ob und welche von den Basen die Membran passieren können, zudem zur Erkenntnis dessen

verschiedene Reagentien von offenbar verschiedener Empfindlichkeit zur Anwendung gekommen waren, so wurden die Beobachtungen unter Einhaltung möglichst gleichartiger Verhältnisse (Konzentration, gleiche Membranen und Reagentien, Versuchsdauer) mit den Röhrchen II, die die Untersuchung grösserer Mengen gestatteten, wiederholt. Hierbei befanden sich im äusseren Cylinder die Lösungen von Kupfernitrat und dem zu prüfenden Salz; im Membranröhrchen, dessen Inhalt später durchweg mit Ammonium- und Kaliumkarbonat auf die Base untersucht wurde, war die Ferrocyankaliumlösung.

Es konnten nicht nachgewiesen werden:

Berylliumchlorid, Berylliumsulfat; Magnesiumchlorid, Magnesiumnitrat, Magnesiumsulfat, Magnesiumsalicylat; Calciumchlorid, Calciumbromid und Calciumnitrat, ebenso salicylsaures Calcium; Strontiumchlorid, Strontiumbromid, Strontiumacetat; Baryumchlorid, Baryumbromid, Baryumperchlorat, Baryumdithionat, Baryumhypophosphit;

in vereinzelten Fällen (nach langem Stehen der mit K_2SO_4 geprüften Flüssigkeit) konnte eine geringe Menge Baryumchlorid in der Ferrocyankaliumlösung nachgewiesen werden.

Hiernach scheinen die sämtlichen angeführten Basen in Salzform nicht die Ferrocyankupfermembram passieren zu können.

B. Säuren.

Die Versuche über Diffusion von Säuren durch die Ferrocyankupfermembran wurden in der Weise angestellt, dass in dem Röhrchen II stets die Ferrocyankaliumlösung, die mit sehr empfindlicher Lackmustinktur schwach blau gefärbt war, sich befand, während in den äusseren Cylinder die Lösung des Kupfersulfats (oder -Nitrats) und der Säure gebracht wurde: trat eine Diffusion der Säure ein, so wurde je nach der durchgetretenen Menge entweder die ganze Flüssigkeit im Röhrchen rot, oder es bildete sich oberhalb der Membran eine von der blauen Flüssigkeit sich scharf abhebende rote Zone. Die Resultate beziehen sich auf normale bis $\frac{1}{10}$-normale Lösungen und auf eine einstündige Versuchsdauer.

Es diffundierten (deutliche Rötung):

Ameisensäure, Essigsäure, Propion-, Butter-, Isobutter-, Valeriansäure, Cyanessigsäure, Halogenessigsäuren, Glykolsäure, Glyoxalsäure, Methyl- und Äthylglykolsäure, Phenylglykolsäure, α- und β-Oxypropionsäure, Glycerinsäure, α- und β-Oxybuttersäure, m- und p-Oxybenzoësäure, Diglykolsäure, Chinasäure, Weinsäure, Citronensäure, Mandelsäure,

α-Nitrophtalsäure, Mellithsäure, Tetrakarbonsäure (**Bischoff-Auwers**), Dimethylmalonsäure, Chinolinsäure, Sulfosäuren (Sulfanilsäure, Methylendisulfosäure, Chinolinsulfosäure, Xylol-, Benzol-, Pseudokumol- und Naphtalinsulfosäure), Schwefelsäure, Chromsäure, Dimethylphosphorsäure, Phosphorsäure; Arsenwolframsäure, Phosphorwolframsäure, Arsenmolybdänsäure, Borowolframsäure (bei den letzteren, hochmolekularen Verbindungen tritt die Rötung und somit eine Diffusion fast momentan ein); Akrylsäure, Kapronsäure, Hydrosorbinsäure (geben sämtlich sehr allmählich eine rote Zone); kolloïdale Wolframsäure[1] (mit *Zn* und *HCl* schwache Bläuung);

ferner die nachfolgenden Nichtelektrolyte:

Pyromekonsäure (starke Rötung), Kakodyl- und Borsäure (beide eine rote Zone oberhalb der Membran gebend); ebenfalls diffusibel erwies sich Wasserstoffsuperoxyd (stark diffusibel, mit Chromsäure und Äther intensive Blaufärbung gebend).

Nicht nachweisbar, also nicht durchgetreten waren:

Tannin, Pyrogallol, Dinitrophenol.

Hatten uns die oben mitgeteilten Versuche an den Salzen organischer Säuren ergeben, dass ungeachtet ihrer viel weiter vorgeschrittenen Dissociation eine Diffusion mit chemischen Mitteln häufig kaum nachweisbar ist, so erkennen wir aus den Beobachtungen an den freien Säuren, dass selbst bei nichtdissociierten (Nichtelektrolyten) oder jedenfalls schwach dissociierten, andrerseits bei höchst komplizierten und mehr als 100 Atome haltenden Verbindungen ein deutlich wahrnehmbarer Durchgang durch die Membran stattfindet. Solches stand im Widerspruch zu allen Theorien und Erwartungen.

Es konnte nun erstens der Einwurf gemacht werden, dass — da nur auf die Acidität geprüft worden war — gar nicht die hinzugefügte organische, sondern möglicherweise die aus dem Kupfersulfat (-Nitrat), wenn auch in höchst geringer Menge, freigemachte Schwefelsäure oder Salpetersäure hindurch diffundiert war; zweitens konnte immerhin behauptet werden, dass durch den Zusatz von freier Säure die Bildung der Ferrocyankupfermembran verhindert oder eine solche Membran zerstört worden sei. Zur Prüfung des ersten Einwandes bedurfte es nur einer kleinen Abänderung in Bezug auf die an das Kupfer gebundene Säure, es brauchte nur statt Kupfersulfat oder -Nitrat das

[1] Die Probe verdanke ich Herrn Prof. **Sabanejew**-Moskau, der das Molekulargewicht dieser Säure zu M = 700—900 ermittelt hat (Journ. russ. chem. Gesellsch. **21**, 520).

Kupfersalz der gerade zu prüfenden Säure genommen zu werden. Wurde nun im äusseren Cylinder Kupferlaktat und Milchsäure oder Kupferglykokoll und Milchsäure der Diffusion überlassen, so ergab sich beiderseits schon nach einstündiger Versuchsdauer eine starke Rötung der im Membranröhrchen befindlichen, mit Lackmus blaugefärbten Ferrocyankalium- (oder -calcium-) lösung.

Das gleiche Resultat ergab sich bei: Kupfernatriumtartrat und Weinsäure, Kupfernatriumtartrat und Pyromekonsäure, Kupfernatriumtartrat und Mellitsäure, Kupfercitrat und Citronensäure, Kupferglykokoll und Mellitsäure, Kupferglykokoll und Dimethylphosphorsäure, Kupferglykokoll und Glycerinsäure.

Ferner wurde Kupfersulfat mit Pyromekonsäure der Diffusion eine Stunde lang überlassen, die blaugefärbte Ferrocyankaliumlösung war intensiv rot geworden, gab jedoch mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure keine Reaktion: der erste Einwurf musste daher fallen gelassen werden. Es konnte dann aber noch der zweite Einwand zu Recht bestehen; war nun thatsächlich die Membran gegenüber dem früheren wesentlich verändert durch die Anwesenheit von freier Säure, so konnte erwartet werden, dass nunmehr auch diejenigen Salze hindurch diffundieren würden, die vorher sich als indiffusibel erwiesen hatten.

Zur Prüfung dessen wurden folgende Versuche angestellt: Im äusseren Cylinder befand sich Kupfernitrat, zu welchem hinzugegeben wurde

1. Calciumchlorid und Pseudokumolsulfosäure,
2. Strontiumchlorid und Xylolsulfosäure,
3. Magnesiumchlorid und Xylolsulfosäure und
4. Baryumchlorid und Naphtalinsulfosäure.

Nach je einstündiger Versuchsdauer zeigte die Ferrocyankaliumlösung stark saure Reaktion, gab indessen mit Kaliumkarbonatlösung bei sämtlichen vier Versuchen nicht die geringste Fällung. Hieraus musste geschlossen werden, dass eine wesentliche Veränderung der Membranen durch die Anwesenheit selbst so starker Säuren — wie es die Sulfosäuren sind — thatsächlich nicht vorgelegen hatte.

Nunmehr erübrigt es nur, als Thatsache hinzustellen, dass unbekümmert um den Dissociationsgrad wohl fast allen Säuren eine Diffusionsfähigkeit durch die Ferrocyankupfermembran zukommt, hingegen die Natronsalze nur in sehr beschränkter Zahl dieselbe Membran passieren können.

II. Gerbsäure-β-Leimmembranen.

Die Konzentrationen der zur Erzeugung der Membran erforderlichen Lösungen waren:

2 g Gerbsäure auf 100 ccm Wasser und
10 g wasserhaltiger, nach Traubes Vorschrift präparierter β-Leim, gelöst ebenfalls in 100 ccm Wasser.

Die Versuche wurden mit dem Röhrchen I durchgeführt und die Membranen in beschriebener Weise gefestigt. Die auf ihren Durchgang zu prüfenden Salze wurden je nach Erfordernis bald zu der Leim-, bald zu der Gerbsäurelösung hinzugefügt.

Es traten hindurch:

Kaliumchlorid, -Bromid, -Jodid, -Cyanid, -Rhodanid, -Chlorat, -Sulfat, -Chromat, -Ferrocyanid, -Ferricyanid, -Arsenat, -Arsenit, -Silicat; Binatriumphosphat, Borax, Natriummetaphosphat, Ammoniumoxalat; Aluminiumsulfat, Ammoniumalaun; Magnesiumsulfat, Baryumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid; Ferrosulfat, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Quecksilberchlorid, Bleiacetat, Kupferchlorid (sämtlich zum β-Leim hinzugefügt und in der Gerbsäurelösung mit Schwefelammonium schwarze Niederschläge gebend);

hingegegen gaben bei gleicher Versuchsanordnung mit $(NH_4)_2S$ keine Fällung:

Kadmiumbromid, Kadmiumsulfat, Zinksulfat, Mangansulfat.

Die Resultate blieben dieselben, auch wenn diese Salze, statt zur β-Leim-, zur Gerbsäurelösung hinzugegeben wurden; desgleichen konnte mit Baryumchlorid keine Reaktion auf Schwefelsäure erhalten werden.

Ich will noch bemerken, dass unter nicht näher erforschten Umständen zuweilen auch mit den Kupfer- und Bleisalzen durch Schwefelammonium keine Fällung resultierte. Durch Parallelversuche wurde ausserdem konstatiert, dass die Anwesenheit von Gerbsäure die Fällung dieser Metalle durch Schwefelammonium nicht verhindert.

Aus dem oben mitgeteilten ergiebt sich, dass die Membran aus gerbsaurem Leim wohl den geringsten Widerstand für den Durchgang von Salzen bietet, indem selbst so komplexe Verbindungen, wie Ferro- und Ferricyankalium mit Leichtigkeit hindurchtreten, ja selbst die meisten Metallsalze können diese Membran ohne Schwierigkeit passieren; nur die angeführten drei Metalle (*Cd*, *Zn* und *Mn*) scheinen eine Ausnahme zu bilden, was indessen durch weitere Versuche einer Revision wohl wert erscheint.

III. **Kobaltsilikatmembranen.**

Diese Membranen wurden erzeugt durch Wechselwirkung von Kobaltnitrat (-Sulfat) (circa 4% Lösung) und wasserlöslichem, käuflichem Natronsilikat (circa 50% Lösung), die entstehende Membran sieht intensiv blaugrün aus, ist schwach elastisch und selbst nach fünfstündiger Versuchsdauer vollkommen klar. Die Anstellung der Versuche geschah derart, dass in das Membranröhrchen (I) die Silikatlösung und alsdann die zu untersuchende Salzlösung, in das äussere Cylinderchen aber die Kobaltnitratlösung bezw. -Sulfatlösung gegeben wurde; in keinem Falle konnte mit Schwefelammonium ein Durchgang des Kobalts nach oben konstatiert werden, so dass diese Membran thatsächlich für die Membranogene undurchlässig ist.

Es diffundierten bezw. konnten nachher in der Kobaltlösung nachgewiesen werden:

Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, Cyankalium, Rhodankalium, jodsaures Kali, chlorsaures Kali, Kaliumnitrat (unten war Kobaltsulfatlösung), ameisensaures, valeriansaures und salicylsaures Natron;

es traten nicht hindurch:

Kaliumsulfat, Kaliumchromat, Ammoniumoxalat, Natriummetaphosphat.

IV. **Nickelsilikatmembranen.**

Wie die Kobaltsilikatmembranen hergestellt, boten die Nickelsilikatmembranen klare, hellgelbe Häutchen dar, die durch grosse Sprödigkeit sich auszeichneten. Die Konzentrationen der angewandten Salzlösungen (Nickelnitrat und -Sulfat, sowie Natriumsilikat), sowie die Versuchsanordnung waren die beim Kobalt angegebenen. Hier wie dort wurden die Membranen erst einige Minuten der Entwicklung überlassen, bevor die auf ihre Diffusion zu prüfende Salzlösung zum Natriumsilikat hinzugegeben wurde; auch hier betrug die Versuchsdauer eine Stunde.

Es diffundierten:

Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, Cyankalium, Rhodankalium, Kaliumjodat; ameisensaures, trichloressigsaures, buttersaures, valeriansaures Natron;

hingegen nicht:

Kaliumsulfat, Kaliumchromat, Ammoniumoxalat.

Es weisen demnach beide Silikatmembranen ein gleiches Verhalten auf.

V. Ferrocyankobaltmembranen.

Die Konzentration der zur Erzeugung dieser Membranen verwandten Salzlösung war:

Kobaltnitrat 5%, Kobaltsulfat 6·5% und Kaliumferrocyanid 3%.

Die Membran war selbst nach mehrstündigem Stehen klar und grünlich gefärbt; ein Durchtritt von Ferrocyankalium konnte durch Ferrichlorid nicht nachgewiesen werden. Im Membranröhrchen (I) befand sich stets die Ferrocyankaliumlösung, zu welcher die fraglichen Salze gegeben wurden. Die nachherige Prüfung (nach anderthalbstündiger Versuchsdauer) wurde mit der Kobaltlösung vorgenommen.

Es diffundierten:

Chlorammonium, Bromkalium, Jodkalium, Kaliumjodat, Cyankalium, Kaliumbromat, Kaliumnitrat, ameisensaures, valeriansaures und salicylsaures Natron; Natriumthiosulfat, Natriumbisulfit, Binatriumphosphat, Binatriumarsenat, Natriumarsenit, Borax;

spurenhaft: Kaliumsulfat, Baryumchlorid (beide konnten oft gar nicht nachgewiesen werden);

gar nicht: Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Magnesiumsulfat, Arsentrijodid, Kaliumchromat, Ammoniumoxalat, Natriumpyrophosphat.

VI. Ferrocyannickelmembranen.

Diese Membranen wurden durch Kontakt von einer 4% Nickelacetatlösung (-Chlorid- und -Nitratlösung) mit einer 3% Ferrocyankaliumlösung erzeugt. Die Versuchsbedingungen waren die bei den entsprechenden Kobaltmembranen beschriebenen.

Es diffundierten:

Chlorkalium, Jodkalium, Rhodankalium, Kaliumjodat, Kaliumthiosulfat, Binatriumphosphat, Binatriumarsenat, Natriumarsenit, buttersaures Natron, Kaliumchromat; Magnesiumsulfat, AsJ^3, Baryumchlorid, Kaliumsulfat, Natriumpyrophosphat — sämtlich in geringer Menge;

indessen nicht:

oxalsaures Ammon, Ferricyankalium.

Gegenüber der Ferrocyankobaltmembran ist daher die Ferrocyannickelmembran in stärkerem Grade permeabel, selbst für Komplexe, die sonst nur schwer durchtreten:

Pyrophosphate, Magnesiumsalze, Chromate.

VII. Ferrocyanzinkmembranen.

Zur Erzeugung dieser Membranen wurden verwandt:

eine 5·8 % Zinkacetatlösung (bezw. 5 % Zinksulfatlösung) und
eine 3 % Ferrocyankaliumlösung.

Die Versuche wurden derart durchgeführt, dass im Membranröhrchen (I) die Ferrocyankaliumlösung, zu welcher stets das Untersuchungsobjekt gegeben wurde, und im äusseren Cylinderchen das Zinksalz sich befand; die Versuchsdauer betrug eine bis anderthalb Stunden.

Es traten hindurch:

Jodkalium, Cyankalium, Kaliumjodat, Natriumchlorid, Natriumchlorat, Natriumperchlorat, Natriumjodat, Chlorkalium, Bromkalium, Lithiumbromid, Chlorammonium; Natriumbisulfit, Natriumthiosulfat, ameisensaures Natron, buttersaures Natron, valeriansaures Natron, Kaliumnitrat, Natriumarsenit, Natriumtetraborat, salicylsaures Natron;

es traten nicht hindurch:

Kaliumsulfat (zuweilen indessen Spuren nachweisbar), Kaliumchromat, oxalsaures Ammon, Binatriumphosphat (zuweilen jedoch mit molybdänsaurem Ammon eine geringe Fällung erhältlich), Natriumarsenat, Natriumpyrophosphat, Arsentrijodid.

Die nachstehenden Versuche wurden mit dem Röhrchen (II) grösserer Dimension vorgenommen; statt K_4FeCy_6 wurde der Ammoniumbasen wegen Ca_2FeCy_6 und Mg_2FeCy_6 angewandt.

Mit Bezug auf die basischen Bestandteile der Salze wurden die folgenden Resultate erhalten:

es traten hindurch als salzsaure Salze:
Äthylamin, Propylamin;

desgleichen, aber in viel geringerer Menge:
Diäthylamin, Dipropylamin;

kaum: Benzylamin, Trimethylamin; — ferner Calcium- und Magnesiumchlorid;

es diffundiert nicht:
Tetramethylammoniumjodid.

Die Säuren diffundierten, soweit untersucht wurde, sämtlich; ich führe die folgenden an:

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Trichloressigsäure, Cyanessigsäure, Akrylsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Glyoxalsäure, Mandelsäure, *m*- und *p*-Oxybenzoësäure, Chinasäure; Oxalsäure,

Oxanilsäure, Malonsäure, Malonanilsäure, Bernsteinsäure, Fumar- und Maleïnsäure, Citrakon- und Itakonsäure; Äpfelsäure, Weinsäure und Traubensäure, Citronensäure, Nitrophtalsäure, Sulfosäuren, Salzsäure und Schwefelsäure; von ihnen wurden die meisten, wie weiter mitgeteilt werden wird, quantitativ bestimmt.

Ausserdem diffundierten noch die folgenden Nichtelektrolyte:

Pyromekonsäure, Kakodylsäure, Blausäure, Wasserstoffsuperoxyd.

Was die Salze der organischen Säuren betrifft, so wurde ausser den schon angeführten noch eine grössere Reihe geprüft, indessen wegen Mangels scharfer Erkennungsmethoden mit ungenügendem Resultat; die Erscheinungen und Erfolge waren hier die gleichen (es wurde die Zinkvitriollösung nachher eingedampft und calciniert), wie schon bei der Ferrocyankupfermembran ausgeführt wurde.

Es erübrigt noch, einiger Versuche hier zu gedenken, die über die Diffusion der freien Erdalkalibasen angestellt wurden. Der Prüfung wurden unterworfen: $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$.

Diese Basen wurden zu der im Membranröhrchen (II) befindlichen Ferrocyankaliumlösung gegeben, und nach einiger Zeit der Inhalt der äussern Cylinder — Zinkacetatlösung — auf einen Gehalt an Calcium und Baryum geprüft. Es ergab sich, dass sowohl Calciumhydroxyd, wie Baryumhydroxyd durch die Membran hindurchgetreten waren.

VIII. **Kobalticyankobaltmembranen.**

Erzeugt wurden diese Membranen durch Wechselwirkung von Kobalticyankalium (K_3CoCy_6) und Kobaltsalzen. Zur Verwendung kamen: im Membranröhrchen (I) eine 5 % Kobalticyankaliumlösung, zu welcher — nachdem die Membran circa 10 Minuten sich entwickelt hatte — das Versuchsobjekt hinzugegeben wurde.

Im äussern Cylinderchen befand sich eine 6·5 % Kobaltsulfatlösung bezw. 4·5 % Kobaltacetat- und 4 % Kobaltnitratlösung. Versuchsdauer: eine Stunde.

Die Membranen sind klar, fast farblos und halten sich sehr lange, sie erwiesen sich als permeabel für:

Bromkalium, Rhodankalium, Kaliumjodat, Natriumthiosulfat, Kaliumbisulfit, Natriumphosphat, Natriumarsenat, Thalliumnitrat (mit Jodkalium geprüft), Natriumsalicylat, Kaliumarsenit, Antimontrifluorid (mit H_2S); in geringer Menge auch für Kaliumsulfat, Baryumchlorid:

nicht permeabel für:

Natriumpyrophosphat, Ammoniumoxalat, Ferrichlorid, Ferricyankalium.

IX. Kobalticyannickelmembranen.

Als Membranogene dienten:

eine 4% Nickelacetatlösung, bezw. 6% Nickelsulfatlösung und
eine 5% Kobalticyankaliumlösung.

Die Versuchsbedingungen waren die bei den Kobalticyankobaltmembranen angegebenen. Auch diese Membran war selbst nach zweistündigem Wachsen noch vollständig klar und farblos.

Sie erwies sich permeabel für:

Jodkalium, Rhodankalium, Kaliumjodat, Natriumbisulfit, Arsentrijodid, Antimontrifluorid, Natriumphosphat, Natriumarsenat, Ammoniumsulfat, Natriumsalicylat, Thalliumnitrat, Baryumchlorid und Natriumpyrophosphat;

nicht permeabel für:

Oxalsaures Ammon, Ferrichlorid, Ferricyankalium.

X. Kobalticyankadmiummembranen.

Bei der Berührung der Lösungen von Kobalticyankalium und Kadmiumsalzen bildet sich eine schwach trübe, farblose Membran von sehr grossem Brechungsvermögen. Zu den nachstehenden Versuchen kamen in Verwendung:

eine 4% Kadmiumacetatlösung, bezw. 5% Kadmiumsulfatlösung
und
eine 3% Kobalticyankaliumlösung.

Die Versuchsbedingungen wie bei den beiden vorhergehenden Membranen.

Es diffundierten:

Chlorkalium, Jodkalium, Rhodankalium, Kaliumbromat, Kaliumjodat; Natriumbisulfit, Natriumthiosulfat; ameisensaures Natron, valeriansaures Natron, salicylsaures Natron; Natriumphosphat, Antimontrifluorid, Ammonsulfat, Baryumchlorid;

es traten nicht hindurch:

Natriumarsenat, Natriumpyrophosphat, Ammoniumoxalat, Ferricyankalium, Kaliumsulfat (zuweilen spurenhafte Diffusion nachweisbar).

XI. Kobalticyankupfermembranen.

Die membranogenen Flüssigkeiten waren:

eine 5% Kupferacetatlösung, bezw. Kupferchlorid- und Kupfersulfatlösung; und
eine 3% Kobalticyankaliumlösung.

Die klare, fast farblose Membran hält sich lange unverändert; die Versuchsanordnung war hier die gleiche, wie bei den vorangeschickten Membranen.

Die Kobalticyankupfermembran erwies sich als permeabel für:

Kaliumbromid, Kaliumrhodanid; Natriumthiosulfat, ameisensaurem Natron, valeriansaurem Natron, Natriumsalicylat, Natriumtetraborat, Natriumarsenit;

impermeabel für:

Ammoniumoxalat, Natriumarsenat, Natriumphosphat, Natriumpyrophosphat; Arsentrijodid, Eisenchlorid, — sowie Kaliumsulfat, Calciumchlorid, Baryumchlorid (von diesen indessen zuweilen eine spurenhafte Diffusion nachweisbar).

Auf der Suche nach möglichst mannigfaltigen Niederschlagsmembranen habe ich ausser den schon beschriebenen auch noch verschiedene Metallsulfidmembranen kennen gelernt, die sich als ganz brauchbar zu Diffusionsversuchen erweisen dürften, und dies um so mehr, als die von mir angestellten, wenn auch nur orientierenden Versuche gezeigt haben, dass die Sulfidmembranen unzweifelhaft die dichtesten, also die mit den kleinsten „Sieblöchern" versehenen sind. Als brauchbarste haben sich die Kadmium- und Bleisulfidmembran ergeben.

So lieferte die Kombination $H_2S(+KJ) \| Cd$-Acetat nach 16 Stunden, bei Zusatz von Silbernitrat zum Kadmiumacetat, eine ganz schwache Opalescenz nur, während $H_2S(+KCl) \| Cd$-Acetat unter gleichen Bedingungen eine deutliche Chlorreaktion gab; $H_2S(+KNO_3) \| CdSO_4$ lieferte nach 3 Stunden keine Reaktion auf Salpetersäure. Die Kadmiumsulfidmembranen sind hellgelb, vollkommen klar und haltbar.

Die Bleisulfidmembranen sind klare, hellbraune Häutchen, die selbst nach 17 stündigem Wachstum sich nicht verändert hatten.

Die Kombination $(NH_4)_2S(+KCl) \| Pb$-Acetat gab nach einer Stunde mit Silbernitrat und Salpetersäure kaum eine Opalescenz in der Bleiacetatlösung, ebenfalls, als statt KCl Jodkalium genommen worden war: während sonst Chlorkalium als einer der am leichtesten durch sämtliche vorbeschriebenen Membranen hindurchtretenden Salze sich erwiesen hatte, ist in diesem Falle die diffundierte Menge mit der so scharfen Reaktion kaum erkennbar. Leider haben verschiedene Umstände mich bisher verhindert, diese beiden Membranen einer genauern Untersuchung zu unterwerfen, indessen werde ich nicht ermangeln, noch später dies nachzuholen.

Eine andre Art von Membranen, die noch einigermassen brauchbar sind und angeführt zu werden verdienen, sind die ölsauren Salze einzelner Metalle. Als bestes hat sich bei den angestellten Probeversuchen das Nickeloleat erwiesen. Indessen scheint diese Art von Membranen den meisten schon ausführlicher abgehandelten nahe zu stehen, wie die folgenden Beispiele darthun:

Im Membranröhrchen (I) befand sich ölsaures Kali, zu welchem die Salzlösung gegeben wurde; im äussern Cylinderchen war Nickelacetatlösung.

Es diffundierten:

Jodkalium, Kaliumjodat, Kaliumsalicylat, Natriumthiosulfat;

hingegen nicht:

Kaliumsulfat, Kaliumchromat.

Sehr gute Membranen liefern ferner die Metallsalze der Platincyanwasserstoffsäure (H_2PtCy_4); so repräsentiert das Kupfersalz $CuPtCy_4$ ein fast farbloses, durchsichtiges Häutchen, das selbst nach mehrtägigem Stehen nichts von seinen ursprünglichen Eigenschaften eingebüsst hatte, selbst bei dreitägiger Versuchsdauer erwies es sich als impermeabel für Kaliumsulfat.

Versuche mit Ferricyankalium, Nitroprussidnatrium, Kaliumchromat und anderen einerseits und den verschiedensten Metallsalzen andrerseits haben entweder keine oder sehr mangelhafte Membranen ergeben, so dass von einer weiteren Mitteilung hierüber abgesehen werden kann.

Um nun ein übersichtliches Bild über die an den ausführlicher abgehandelten elf Membranen gewonnenen Resultate zu gewähren, habe ich in der nachfolgenden Tabelle eine Gruppierung der Daten versucht. Die Anordnung ist so getroffen worden, dass als erste Membran die Gerbsäureleimmembran steht, welche der grössten Anzahl von Stoffen den Durchtritt gewährt, an diese reihen sich stufenweise an die Membranen mit geringerer Permeabilität; den Beschluss machen die Zink- und Kupferferrocyanmembranen, welchen unter den ausführlicher studierten Membranen wohl die geringste Durchlässigkeit zuzusprechen ist. In die Tabellen wurden nicht eingereiht die freien Säuren, da die Zahl derselben eine zu grosse ist, und die untersuchten Membranen, welche sich als die „dichtesten“ erwiesen hatten — sämtlichen Säuren gegenüber sich als permeabel ergaben.

Die vorangestellten Niederschlagsmembranen sind permeabel ($=p$) oder gebundene **negative**

Membranen	Fl	Cl	Br	J	CN	CNS	$ClO_3(ClO_4)$	BrO_3	JO_3	NO_2	NO_3	Ameisensäure	Essigsäure	Trichloressigs.
Gerbsäure-β-Leim	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
$Ni^3(CoCy_6)^2$	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
Ni^2FeCy^6	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
$Co^3(CoCy_6)^2$	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
Co^2FeCy^6	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
$Cd^3(CoCy_6)^2$	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
Nickelsilikat	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
Kobaltsilikat	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
$Cu^3(CoCy_6)^2$	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
Zn^2FeCy^6	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
Cu^2FeCy^6	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p

Die vorangestellten Niederschlagsmembranen sind permeabel ($=p$) oder **positive**

Membranen		
Gerbsäure-β-Leim	Alle Alkalibasen; Cu, Ba, Mg; $\underset{II}{Fe}$, Ni, Co, $\underset{II}{Hg}$, $\underset{II}{Cu}$, Pb; Al.	
Ni^2FeCy^6	Alkalien; Mg, Ba; As (als AsJ^3)	
$Ni^3(CoCy^6)^2$	Alkalien; $Ba(Cl_2)$; $As(J^3)$, $Sb(Fe^3)$	
$Co^3(CoCy^6)^2$	Alkalien; $Ba(Cl_2)$, $Sb(Fl^3)$	
$Cd^3(CoCy^6)^2$	Alkalien; $Ba(Cl_2)$, $Sb(Fl^3)$	
Co^2FeCy^6	Alkalien;	p:
$Cu^3(CoCy^6)^2$	Alkalien;	
Zn^2FeCy^6	Li, Na, K, $\underset{I}{Tl}$; NH_4, NH_3OH; $C_2H_5NH_3$, $C_3H_7NH_3$; $(C_2H_5)_2NH_2$, $(C_3H_7)_2NH_2$ — wenig p.	
Cu^2FeCy^6	Li, Na, Ka, $\underset{I}{Tl}$; NH_4, NH_3OH; CH_3NH_3; $C_2H_5NH_3$; C_3H_7NH; wenig p: $C_7H_7NH_3$, $(CH_3)_2NH_2$, $(C_2H_5)_2NH_2$, $(C_3H_7)_2NH_2$.	

impermeabel (= *i*) für nachstehende an Alkalimetalle (K, Na, Li, NH_4) **Ionen:**

Isobuttersäure	Valeriansäure	Salicylsäure	SO_3	S_2O_3	AsO_3	B_4O_7	PO_4	AsO_4	$SO_4(SeO_4)$	CrO_4	P_2O_7	COO – COO	III $FeCy_6$	IV $FeCy_6$	III $CoCy_6$	SiO_3	Tannin
p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	i
p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	i	i	i	i	i	i
p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	i	i	i	i	i	i
p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	i	i	i	i	i	i	i
p	p	p	p	p	p	p	p	p	p (i)	i	i	i	i	i	i	i	i
p	p	p	p	p	p	p	p	i	i (p)	i	i	i	i	i	i	i	i
p	p	p	·	·	·	·	·	·	i	i	i	i	i	i	i	i	i
p	p	p	·	·	·	·	·	·	i	i	i	i	i	i	i	i	i
p	p	p	p	p	p	p	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i
p	p	p	p	p	p	p	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i
p	p	p	p	p	p	p	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i

impermeabel (= *i*) für nachstehende (meist) an Halogen gebundene **Ionen:**

(?) *Cd*, *Zn*, $\overset{}{Mn}_{\text{II}}$

Ni, *Co*, *Cu*, *Zn*, *Cd*, *Mn*

Ni, *Co*, *Cu*, *Zn*, *Cd*, *Mn*

$Fe(Cl_3)$; *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Cd*, *Mn*

Cd, *Co*, *Ni*, *Zn*, *Cu*, *Mn*

Mg, *Ca*, *Sr*, *Ba* (wenig *p*); *As*; *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Cd*, *Mn*

$Fe(Cl_3)$, $As(J^3)$; $Ca(Cl_2)$, $Ba(Cl_2)$; *Zn*, *Cu*, *Co*, *Ni*, *Mn*, *Cd*

Ca, *Mg*, *As*; *Zn*, *Cu*, *Mn*, *Co*, *Ni*, *Cd* (Membranogene);
$NH(CH_3)_3$, $N(CH_3)_4$, $HN(C_2H_5)_3$

Be, *Mg*, *Cu*, *Sr*, *Ba*; *As*; alle **Metalle** als Membranogene;
$(CH_3)_3NH$, $(CH_3)_4N$, $(C_2H_5)_3NH$.

} *i*:

Mit Heranziehung der vorbeschriebenen Versuche, sowie der in den Tabellen niedergelegten Angaben lassen sich über die an den sämtlichen Niederschlagsmembranen beobachteten Diffusionserscheinungen folgende allgemeinen Sätze aufstellen:

I. Es vermögen sowohl Elektrolyte (Säuren, Salze, Basen), als auch Nichtelektrolyte (z. B. H_2O_2, CNH, H_3BO_3, Pyromekonsäure, Kakodylsäure) die Niederschlagsmembranen zu durchwandern.

II. Am leichtesten treten durch die Membranen: die Säuren, ferner Salze einsäuriger Basen mit einbasischen Säuren, wobei die Substitution von *OH*- und *COOH*-Gruppen im Säurerest (z. B. Essigsäure - Glykolsäure, Ameisensäure - Oxalsäure), sowie eine Verzweigung der Base (substituierte Amine, z. B. Propylamin-Trimethylamin) den Durchtritt teils erschweren, teils ganz aufheben können.

III. Sehr wenig permeabel bis impermeabel sind die Membranen für die Salze mehrsäuriger Basen und mehrbasischer Säuren (z. B. Sulfate, Phosphate, Calcium-, Baryumsalze).

IV. Die Durchgangsfähigkeit der verschiedenen Verbindungen hängt ab nicht sowohl von der Zahl und dem Gewicht der Atome, als vielmehr von der Natur und der Anordnung der Komponenten (z. B. Sulfate und Thiosulfate, salzsaures Trimethyl- und Propylamin, Natriumacetat und -oxalat, von denen je zwei die gleiche Atomzahl haben, aber nur eines durchlässig ist); sie steht nur in indirekter Beziehung zur Durchlässigkeit der Membranen für die Ionen der Verbindung (z. B. die starken mehrbasischen Säuren und ihre Natronsalze, wo nur die ersteren diffundieren, ferner Cyanwasserstoff und Cyankalium, wo beide hindurchtreten, trotzdem nur das letztere stark dissociiert ist).

V. Die verschiedenen Membranen verhalten sich den gleichen Salzen gegenüber ungleich (z. B. gegenüber den Phosphaten, Sulfaten).

VI. Es ist möglich, durch die Membranen eine partielle „Absiebung“ der Salze durchzuführen (vergl. die Tabelle); jedoch können

VII. die Niederschlagsmembranen nicht als „Atomsiebe“ (d. h. Molekularsiebe) für sämtliche Elektrolyte (Säuren und Salze) dienen.

Durch die bisher beschriebenen Versuchsergebnisse ist der grösste Teil des eingangs aufgestellten Arbeitsplanes einer Erledigung nahegerückt worden, von den daselbst aufgestellten 6 Punkten sind nur noch die letzten zwei (5 und 6) für eine speziellere Prüfung übrig geblieben. Im Nachstehenden sollen nun die Versuche ausführlicher dargelegt werden, welche eine Lösung dieser zwei Fragen herbeiführen sollten.

Quantitative Bestimmung der durch die Ferrocyanzinkmembranen hindurchgetretenen Stoffe.

Die im vorhergehenden mitgeteilten qualitativen Versuche geben zu mancherlei Fragen Anlass. So haben wir z. B. erkannt, dass wohl die Oxalsäure durch alle Membranen hindurchgeht, nicht jedoch ihre Salze, gleichfalls die Schwefelsäure, deren Salze den verschiedenen Membranen gegenüber ein verschiedenes Verhalten zeigten; hingegen konnten mit Leichtigkeit nachgewiesen werden sowohl die Halogensäuren als auch ihre Alkalisalze. Es war nun nicht ohne Interesse, die quantitativen Verhältnisse der diffundierten Stoffe zu ermitteln, um hieraus vielleicht einige Hinweise auf die Ursachen der verschiedenen Diffusionsfähigkeit abzuleiten. Waren die Ionen die die Diffusionsgrösse bedingenden Faktoren, dann mussten starke Säuren in erheblicherer Menge hindurchtreten, als schwache. War die Komplexität der Verbindung von erheblichem Einfluss, dann mussten gleich starke, aber in ihrer Molekulargrösse sehr weit auseinanderstehende Säuren in differenten Mengen hindurchtreten u. s. w.

Die nachfolgenden Bestimmungen beziehen sich auf die freien Säuren, die in wechselnden Konzentrationen, bei verschiedener Versuchsdauer und mit verschieden alten und behandelten Membranen durchgeführt wurden, um zugleich die Einflüsse dieser Faktoren auf die Mengenverhältnisse der die Membran passierenden Stoffe näher kennen zu lernen. Gearbeitet wurde in der Weise, dass in das Membranröhrchen (II) stets 4 ccm der Ferrocyankaliumlösung (1·5 %), in das äussere Gefäss entweder 8 ccm der Zinksulfatlösung (1·2 %) und 2 ccm der fraglichen Säurelösung (= 4 l) oder 5 ccm $ZnSO_4$ - Lösung und 5 ccm Säurelösung (= 10 l) gebracht wurden. Nach entsprechender Versuchsdauer (1^h, $1\frac{1}{2}^h$, 2^h, 11^h) wurde das Membranröhrchen entleert, mit destilliertem Wasser ausgespült und die vereinigte Flüssigkeit mit Barytwasser ($\frac{1}{39}$ - normal) und Phenolphtaleïn titriert; die neben jeder Säure befindlichen Zahlen geben die in ccm obigen Barytwassers ausgedrückten Resultate an.

Säuren:	1 Mol. = 4 l		1 Mol. = 10 l				R:
	Versuchsdauer: 1½ Stde.	Versuchsdauer: 1 Stunde	Versuchsdauer: 2 Stundn.	Versuchsdauer: 1½ Stde.	Versuchsdauer: 1½ Stde.	Versuchsdauer: 1½ Stde.	
	a.	*b.*	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*	
Cyanessigsäure	5·50	—	—	—	—	—	—
Trichloressigsäure	5·4	—	—	—	—	—	75·4
Methylsulfosäure	5·7	—	6·0	—	3·9	4·4	ca. 95
Methylschwefelsäure	5·7	—	—	—	—	—	—

Säuren:	1 Mol. = 4 l		1 Mol. = 10 l				R[3])
	Versuchsdauer: 1½ Stdn.	Versuchsdauer: 1 Stunde	Versuchsdauer: 2 Stundn.	Versuchsdauer: 1½ Stde.	Versuchsdauer: 1½ Stde.	Versuchsdauer: 1½ Stde.	
	a.	*b.*	*a.*	*b.*	*c*[1]).	*d*[2]).	
Isobutylschwefelsäure	5·8	—	5·6	—	3·9	4·4	—
Xylolsulfosäure	6·3	—	—	—	4·5	5·1	—
Pseudokumolsulfosäure	5·5	—	5·9	—	3·9	4·7	—
Naphtalinsulfosäure	5·7	—	5·1	—	3·7	4·3	—
Salzsäure	—	—	6·6	—	3·85	5·8	100
Oxalsäure	—	—	7·5	—			19
Maleïnsäure	4·0	3·1	4·4	3·8			—
Fumarsäure	3·1	2·3	3·2	2·9			—
Citrakonsäure	4·0	3·10	4·1	—			—
Itakonsäure	2.3	1·6	2·5	—			—
Äpfelsäure	2·4	1·7	2·6	2·3			1·3
Bernsteinsäure	1·4	1·0	1·4	1·2			0·6
Ameisensäure	2·2	1·6	2·7	2·2			1·5
Propionsäure	—	—	1·0	—			ca 0·3
Glyoxalsäure	—	1·9	—	—			—
Akrylsäure	1·2	—	1·5	1·2			—
α-Oxypropionsäure	—	1·6	2·3	2·0			1.1
β-Oxypropionsäure	—	0·9	1·4	1·2			0·8
Valeriansäure	0·9	—	—	—			—
Mandelsäure	2·0	—	2·6	2·2			—
Chinasäure	—	—	2·7	—			—

Um zu prüfen, wie verschiedene Stellungsisomere der aromatischen Reihe bei der Diffusion sich verhalten, wurden noch die folgenden Versuche angestellt:

I. $K_4 FeCy_6$ (1·5%) || $ZnSO_4$ (1·2%) + *m*-Oxybenzoësäure (= 16 l)
4 ccm 5 ccm + 6 ccm

nach 1½stündiger Einwirkung wurden verbraucht bei der Titration der $K_4 FeCy_6$-Lösung 0·9 ccm $Ba(OH)_2$;

II. $K_4 FeCy_6$ || $ZnSO_4$ + *p*-Oxybenzoësäure (= 16 l)
4 ccm 5 ccm + 6 ccm

unter den gleichen Bedingungen wurden verbraucht 0·4 ccm $Ba(OH)_2$ $[\frac{1}{30}]$.

[1]) Die Membranen zum Versuch *c* waren dieselben wie bei *a* und *b*, nur waren sie zehn Stunden lang noch einem weiteren Wachstum überlassen worden; sie waren dadurch viel weniger permeabel geworden.

[2]) Die zu *d* verwandten Membranen rührten von den Versuchen *c* her und wurden unmittelbar nach der Ausführung dieser weiter benutzt: durch wiederholte und andauernde Einwirkung der freien Säuren werden also die Membranen permeabler.

[3]) R bedeutet die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Inversion des Rohrzuckers, ermittelt von Ostwald, wenn $HCl = 100$ gesetzt wird.

Es diffundiert also unter gleichen Verhältnissen von der *m*-Oxybenzoësäure doppelt so viel, wie von der *p*-Säure.

Um nun noch ein Beispiel für das Verhalten isomerer Verbindungen zu erhalten, von denen die eine optisch aktiv, die andere optisch inaktiv und aus einer Rechts- und einer Linksmodifikation bestehend gedacht wird, wurde die *R*-Weinsäure und die Traubensäure untersucht.

I. K_4FeCy_6 || $ZnSO_4$ + Weinsäure (= 10 l)
4 ccm 5 ccm + 5 ccm,
nach $1\frac{1}{2}$ stündiger Versuchsdauer verbrauchte die Ferrocyankaliumlösung 3·0 ccm $\frac{1}{39}$-normalen Barytwassers.

II. K_4FeCy_6 || $ZnSO_4$ + Traubensäure (= 10 l)
4 ccm 5 ccm + 5 ccm,
parallel mit I angestellt, wurden verbraucht ebenfalls 3·0 ccm $Ba(OH)_2$.

Es verhalten sich demnach beide Säuren ganz gleich, woraus zu schliessen ist, dass ein Unterschied in der Molekulargrösse nicht vorhanden ist, was ja schon durch die verschiedenartigsten physikalischen Methoden bewiesen worden ist.

Ein Bild von der Geschwindigkeit, mit welcher der Durchgang der Säuren durch die Membranen sich vollzieht, sollen die untenstehenden Daten liefern.

Es wurden verwandt 10 Stunden alte gute Membranen, die vorher zur Ermittellung der durchdiffundierten Mengenverhältnisse von Alkalichloriden gedient hatten. Die Anordnung war die schon bekannte, die Säuren sämtlich: M = 10 l; die Titration ausgedrückt durch die verbrauchten Kubikcentimeter der wiederholt benutzten Barytlösung (1 ccm normaler Salzsäure = 39·0 ccm Barytwasser).

Die Versuche wurden begonnen morgens um 8 Uhr 5 Min. und dauerten, in drei Intervallen gearbeitet, bis $10\frac{1}{2}$ Uhr abends. Für jede Säure wurde stets dieselbe Membran benutzt.

A. Chinasäure: (5 cc)	I.	Von $8^h5 - 9^h35^m$	: 0·5 cc $Ba(OH)_2$:	Dauer:	$1^1/_2$ Std.
	II.	„ $9^h50 - 11^h15^m$	: 1·0 „ „	„	$1^1/_2$ „
	III.	„ $11^1/_2{}^h - 10^1/_2{}^h$	: 3·8 „ „	„	11 „
B. Akrylsäure: (5 cc)	I.	„ $8^h5 - 9^h35^m$	: 0·4 „ „	„	$1^1/_2$ „
	II.	„ $9^h50 - 11^1/_4{}^h$	: 0·6 „ „	„	$1^1/_4$ „
	III.	„ $11^1/_2{}^h - 10^1/_2{}^h$	: 2·2 „ „	„	11 „
C. Propionsäure: (5 cc)	I.	„ $8^h5 - 9^h35^m$	: 0·2 „ „	„	$1^1/_2$ „
	II.	„ $9^h50 - 11^h20^m$	: 0·4 „ „	„	$1^1/_2$ „
	III.	„ $11^1/_2{}^h - 10^1/_2{}^h$	: 1·6 „ „	„	11 „

D. Bernsteinsäure: I. Von $8^h 5 - 9^h 40^m$: 0·4 cc $Ba(OH)_2$; Dauer: $1^1/_2$ Std.
(5 cc) II. „ $9^h 50 - 11^h 20^m$: 0·7 „ „ „ $1^1/_2$ „
III. „ $11^1/_2{}^h - 10^1/_2{}^h$: 1·9 „ „ „ 11 „

Wir erkennen, dass bei allen vier Säuren in dem ersten Versuchsintervall ($1^1/_2$ Stunde) stets viel weniger hindurchdiffundiert, als in dem zweiten gleich langen ($1^1/_2{}^h$), dass also, wie wir schon bemerkt haben, die andauernde Berührung der Membranen mit Säuren eine grössere Permeabilität veranlasst. Selbst bei so langer Versuchsdauer, wie drittens, nämlich während 11 Stunden, ist die hindurchdiffundierte Menge im günstigsten Fall — bei der Chinasäure — nur der fünfte Teil der hinzugefügten Menge; bei der Bernsteinsäure gar nur der zwanzigste Teil: es sind also die hindurchtretenden Mengen doch recht gering.

Einer andern Frage treten die nachfolgenden Versuche nahe: es handelt sich um den Einfluss der Neutralsalze auf die Diffusion der freien Säuren.

Die Beobachtungen hierüber wurden derart durchgeführt, dass — wie früher — in das Membranröhrchen II 4 ccm der Ferrocyankaliumlösung (1·5%), in das äussere Cylinderchen 5 ccm der Zinksulfatlösung (1·2%) gebracht wurden, nach etlichen Minuten wurde dann zu der letzteren stets in zwei Parallelversuchen die freie Säure ($M = 10$ l) und das saure Salz ($\underbrace{A.H + A.Na} = 10$ l) hinzugefügt. Nach $1^1/_2$ oder 2 Stunden wurde die Ferrocyankaliumlösung mit dem schon bekannten Barytwasser titriert.

Es folgen zum besseren Verständnis einige Beispiele:

		Dauer t:	Verbrauchte ccm Barytw.
Ia.	$\dfrac{K_4FeCy_6 \text{ (4 cc)}}{ZnSO_4 + H_2SO_4\ (=10\text{ l}) \quad 5\text{ cc} + 5\text{ cc}}$	2^h	12·00
Ib.	$\dfrac{K_4FeCy_6 \text{ (4 cc)}}{ZnSO_4 + \underbrace{H_2SO_4 + Na_2SO_4}_{5\text{ cc}}\ (=10\text{ l}) \quad 5\text{ cc} +}$	2^h	9·70
IIa.	$\dfrac{K_4FeCy_6 \text{ (4 cc)}}{ZnSO_4 + \text{Mandelsäure}\ (=10\text{ l}) \quad 5\text{ cc} + 5\text{ cc}}$	$2^1/_4{}^h$	2·60
IIb.	$\dfrac{K_4FeCy_6 \text{ (4 cc)}}{ZnSO_4 + \underbrace{\text{1 Mol. Mandels.} + \text{1 Mol. Natronsalz}}_{5\text{ cc}}\ (=10\text{ l}) \quad 5\text{ cc} +}$	$2^1/_4{}^h$	1·30

		Dauer t:	Verbrauchte ccm Barytw.
IIc.	$\frac{K_4 Fe Cy_6 \text{ 4 cc}}{ZnSO_4 + \text{1 Mol. Mandels.} + \text{2 Mol. Mandels. Natron } (= 10\,l)}$ 5 cc + 5 cc	$2^1/_4{}^h$	0·50

In analoger Weise wurden auch die andern Resultate erhalten.

IIIa. Weinsäure, $t = 1^1/_2{}^h$: 2·40 cc Barytwasser.
IIIb. 1 Mol. Weins. + 1 Mol. weinsaures Natron, $t = 1^1/_2{}^h$; 0·50 cc Barytw.

Dieselben Membranen wiederum gleichartig verwandt, gaben:

IIIa'. Weinsäure, $t = 1^1/_2{}^h$; 3·00 cc Barytwasser.
IIIb'. 1 Mol. Weinsäure + 1 Mol. weinsaures Natron, $t + 1^1/_2{}^h$; 0·90 Barytw.

Also auch hier begegnen wir wieder der Erscheinung, dass die Membranen durch wiederholte Imbibition mit Säuren für diese immer permeabler werden.

IVa. Äpfelsäure, $t = 1^2/_3{}^h$; 1·90 cc Barytwasser.
IVb. 1 Mol. Äpfelsäure + 1 Mol. Natronsalz, $t = 1^1/_2{}^h$; 0·35 cc Barytwasser.
Va. Bernsteinsäure, $t = 1^h$; 0·50 cc Barytwasser.
Vb. 1 Mol. Säure + 1 Mol. Natronsalz, $t = 1^h$; 0·15 cc Barytwasser.
VIa. HCl, $t = 1^1/_2{}^h$; 5·40 cc Barytwasser.
VIb. $HCl + KCl$, $t = 1^1/_2{}^h$; 5·40 cc Barytwasser.
VIIa. Pseudokumolsulfosäure, $t = 1^1/_2{}^h$, 5·10 cc Barytwasser.
VIIb. 1 Mol. Säure + 1 Mol. Natronsalz, $t = 1^1/_2{}^h$; 4·80 cc Barytwasser.
VIIIa. Trichloressigsäure, $t = 1^1/_2{}^h$; 4·80 Barytwasser.
VIIIb. 1 Mol Säure + 1 Mol. Natronsalz, $t = 1^1/_2{}^h$; 4·40 Barytwasser.
IXa. Glycerinsäure, $t = 1^1/_2{}^h$; 1·90 cc Barytwasser.
IXb. 1 Mol. Säure + 1 Mol. Natronsalz, $t = 1^1/_2{}^h$; 0·65 cc Barytwasser.
Xa. Akrylsäure, $t = 1^1/_2{}^h$; 1·40 cc Barytwasser.
Xb. 1 Mol. Säure + 1 Mol. Natronsalz, $t = 1^1/_2{}^h$, 0·45 cc Barytwasser.
XIa. Propionsäure, $t = 1^1/_2{}^h$; 0·70 cc Barytwasser.
XIb. 1 Mol. Säure + 1 Mol. Natronsalz, $t = 1^1/_2{}^h$; 0·30 cc Barytwasser.
XIIa. Citronenwasser, $t = 2^h$; 3·00 cc Barytwasser.
XIIb. 1 Mol. Säure + $^2/_3$ Mol. Natronsalz, $t = 2^h$; 0·70 cc Barytwasser.
XIII. 1. Mellitsäure (= 12 l), $t = 2^h$; 5·20 cc Barytwasser.
2. Schwefelsäure (= 12 l), $t = 2^h$; 6·80 cc Barytwasser.
XIIIa. 1. 1 Mol. Mellitsäure + 1 Mol. Natronsalz (= 24 l), $t = 2^h$; 0·50 cc Barytw.
2. 1 Mol. H_2SO_4 + 1 Mol. Na_2SO_4 (= 24 l), $t = 2^h$; 3·50 cc Barytw.

Die Membranen von XIII und XIII[a] wurden 4 Stunden hindurch in destilliertem Wasser gehalten und zu XIV[a] und XIV[b] benutzt.

XIVa. Mellitsäure (= 24 l), $t = 2^1/_2{}^h$; 1·10 Barytwasser.
XIVb. 1 Mol. Säure + 1 Mol. Natronsalz (= 24 l), $t = 2^1/_2{}^h$; 0·10 cc Barytwasser.

Folgende kleine Tabelle giebt eine Übersicht.

		Freie Säure:	Säure + Natronsalz:
I.	Salzsäure	5·40	5.40
II.	Pseudokumolsulfosäure	5·10	4·80
III.	Trichloressigsäure	4·80	4·40
IV.	Mandelsäure	2·60	1·30 (0.50)
V.	Glycerinsäure	1·90	0·65
VI.	Akrylsäure	1·40	0·45
VII.	Propionsäure	0·70	0·30
VIII.	Schwefelsäure	12·00	9·70
IX.	Weinsäure	3·00	0·90
X.	Äpfelsäure	1·90	0·35
XI.	Bernsteinsäure	0·50	0·15
XII.	Citronensäure	3·00	0·70
XIII.	Mellitsäure	5·20	0·50

Bei der Durchsicht der von I bis XIV mitgeteilten Daten fällt zuerst auf, dass der Zusatz von Neutralsalz in dreierlei Weise auf die Diffusion sich äusserte:

1. es tritt überhaupt keine oder nur eine in den Grenzen der Versuchsfehler liegende Wirkung ein — Salzsäure, Pseudokumolsulfosäure, Trichloressigsäure;
2. es tritt ein geringer Rückgang der Diffusion ein — Schwefelsäure und
3. dieser Einfluss des Neutralsalzes ist sehr bedeutend — Weinsäure, Glycerinsäure, Akrylsäure u. a.

Wir erkennen sofort, dass die Säuren erster Kategorie sämtlich die stärksten, einbasischen Säuren repräsentieren, die so weit dissociiert sind, dass eine Berechnung ihrer Affinitätskonstanten schwer fällt; zur zweiten Gruppe gehört die ebenfalls sehr starke, zweibasische Schwefelsäure, von der wir schon durch Rose wissen, dass ihre sauren Salze sich mit Leichtigkeit in das Neutralsalz und freie Säure spalten; zur letzten Gruppe endlich zählen alle schwachen, ein- bis mehrbasischen Säuren.

Ähnliche Erscheinungen über den Einfluss der Neutralsalze sind von verschiedenen Forschern schon früher bei mannigfachen chemischen Vorgängen beobachtet worden, so von Löwenthal und Lenssen, die zuerst die spezifische Wirkung der Neutralsalze auf die gleichnamigen Säuren bei der Inversion des Rohrzuckers konstatierten; ferner von Ostwald, Spohr, Arrhenius u. a. Es fand sich, dass die starken einbasischen Säuren (Salzsäure, Sulfosäuren, Trichloressigsäure u. a.) durch ihre Neutralsalze nur unwesentlich in ihrer Wirkung beeinflusst werden, die

schwachen jedoch sehr erheblich. Folgende kleine Tabelle[1]) illustriert dies Verhalten, es bedeuten die Zahlen die Inversionskoëffiizienten:

	freie Säure:	Säure + Natronsalz
Chlorwasserstoff	9·13	9·86
Äthylsulfosäure	8·65	8·97
Trichloressigsäure	7·32	6·83
Monochloressigsäure	0·72	0·08
Essigsäure	0·07	0·002
Schwefelsäure	5·13	3·52

Dieses Bild ist dem bei der Diffusion erhaltenen überraschend ähnlich, so dass für beide Erscheinungen wohl dieselbe Ursache angenommen werden kann. Da nun für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit als massgebend die Anzahl der freien Wasserstoffionen angesehen wird, nach den Erfahrungen aber diese bei den schwachen Säuren eine sehr kleine ist und durch Zusatz von grösseren Mengen des andern Ions (etwa in Form des hochdissociierten Natronsalzes) noch mehr zurückgeht, so kann auch bei dem vorliegenden Diffusionsvorgang eine ähnliche Zustandsänderung angenommen werden, woraus vice versa geschlossen werden kann, dass bei der Diffusion die Ionen eine sichtbare Rolle spielen. Da jedoch andrerseits sich ergeben hatte, dass z. B. das weitdissociierte Kaliumsulfat so gut wie gar nicht die Membranen passiert, die ebenfalls stark dissociierte Schwefelsäure jedoch recht erheblich, so folgt weiter, dass es gerade die Wasserstoffionen sind, die dank ihrer grossen Beweglichkeit den Diffusionsvorgang vornehmlich beeinflussen. Diese Beeinflussung ergiebt sich noch weiter aus den oben mitgeteilten Messungen an den verschiedenartigst konstituierten freien Säuren.

Zur bessern Übersicht stellen wir hier zusammen unter I die vorher für eine Verdünnung von $M = 101$ und eine Zeitdauer von 2^h erhaltenen Zahlen, ausgedrückt in *Cb* ccm des Barytwassers (1:39), unter II die Affinitätskonstanten K, meist nach Ostwalds Bestimmungen.

	I.	II.
1. Salzsäure	6·6	sehr stark dissociiert
2. Methylsulfosäure	6·0	
3. Pseudokumolsulfosäure	5·9	
4. Isobutylschwefelsäure	5·6	
5. Naphtalinsulfosäure	5·1	
6. Maleïnsäure	4·4	1·16
7. Citrakonsäure	4·1	0·34
8. Fumarsäure	3·2	0·093

[1]) Ostwald, Verwandtschaftslehre, 816 u. 817.

	I.	II.
9. Weinsäure	3·2	0·097
10. Traubensäure	3·2	0·097
11. Citronensäure	3·0	0·082
12. Chinasäure	2·7	0·030
13. Ameisensäure	2·7	0·021
14. Äpfelsäure	2·6	0·039
15. Mandelsäure	2·6	0·042
16. Itakonsäure	2·5	0·012
17. α-Oxypropionsäure	2·3	0·014
18. Akrylsäure	1·5	0·006
19. β-Oxypropionsäure	1·4	0·003
20. Bernsteinsäure	1·4	0·007
21. Propionsäure	1·0	0·001
22. Kakodylsäure	0·5	0·00005.

Wir können folgende Regelmässigkeiten aufstellen:

1. Die Diffusion der freien Säure ist nur in geringem Masse abhängig von ihrer Komplexität (vgl. 1, 2 u. 3; 13 u. 15);
2. sie geht parallel den Affinitätskonstanten, indem Säuren mit gleichen K-Werten in gleichen Äquivalenten die Membranen passieren (z. B. 14 u. 15);
3. sie vollzieht sich jedoch nicht proportional den K-Werten (z. B. 21 u. 13);
4. Substitutionen, welche die Affinitätskonstanten erhöhen, bewirken auch einen verstärkten Durchgang;
5. α-substituierte Säuren diffundieren schneller als die β-substuierten, ebenso die m-Derivate stärker als die p-Säuren;
6. unter den Stereoisomeren passieren die „malenoïden" in grösserer Menge, als die „fumaroïden";
7. bei physikalisch isomeren Säuren haben die optisch aktiven und die „Trauben"-Modifikation die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit.

Neben der Ermittelung der Mengenverhältnisse von durch die Membranen tretenden freien Säuren und deren sauren Salzen haben wir noch die quantitativen Verhältnisse der diffusiblen Halogenalkaliverbindungen studiert. Zur Untersuchung wurden herangezogen: $LiCl$, $LiBr$; NH_4Cl; $NaCl$; KCl, KBr, KJ. Die Versuche wurden mit dem Röhrchen II ausgeführt, die Lösungen dieser Salze waren normal und die Versuchsanordnung die folgende:

In das Membranröhrchen wurden 2 ccm einer 3% Magnesiumferrocyanidlösung gebracht und in das äussere Cylinderchen 10 ccm Zinksulfatlösung (1·2%); die Membranen wurden darauf eine Stunde lang der Entwicklung überlassen und nunmehr je 3 ccm der entsprechenden Salzlösung (= 1 l) zu der Ferrocyanidlösung hinzugefügt; nach 1½ stündiger Diffusionsdauer wurde die Zinksulfatlösung mit $\frac{1}{10}$-normaler Silbernitratlösung bei Gegenwart von Kaliumchromat titriert.

Es wurden erhalten:

	Membran a.	Membr. b.	Membr. c.	Membr. d.
1.	KCl : 1·70 cc	KBr : 1.70 cc	KJ : 160 cc	NH_4Cl : 1·80 cc

Die Versuche wurden darauf fortgesetzt unter beständigem Umtausch der Salze bei den einzelnen Membranen; ich führe hier nicht alle Resultate an, bis auf die zwei letzten, nach circa fünfstündiger Berührung der Membranen mit den Salzen erhaltenen Versuche, weil sie wiederum zeigen, dass die Membranen viel weniger durchlässig geworden sind.

4	KJ : 0·95	$LiBr$: 0·35	$NaCl$: 0·50	KCl : 0·80
	$LiBr$: 0·30	KJ : 0·70	KCl : 0·80	$NaCl$: 0·60

Aus diesen Daten erkennen wir folgendes:

1. Es wandern durch die Membran in nahezu gleichen Mengen die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Kaliums, sowie des Ammoniums;
2. bei verschiedenen Basen ist die Diffusion der Halogensalze um so grösser, je grösser das Atomgewicht der einzelnen Base ist.

Diese Resultate machen es wahrscheinlich, dass die Diffusion im Parallelismus steht zu der Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen; um noch mehr Prüfsteine hierfür zu erbringen, wurden die nachstehenden Versuche unter geänderten Bedingungen durchgeführt. Diesmal wurde mit viel verdünnteren Lösungen gearbeitet: $LiCl$, $NaCl$, KCl und zum Vergleich auch HCl, sämtlich $M = 10$ l; ferner wurden in das Membranröhrchen (II) je 4 ccm Ferrocyankaliumlösung (1·5%), in das äussere Cylinderchen aber je 5 ccm Zinksulfatlösung (1·2%) und 5 ccm der zu untersuchenden Salzlösung genau einpipettiert; nach 2-stündiger Einwirkungsdauer wurde die Zinksulfat-Halogensalzlösung mit $\frac{1}{38}$-normaler Silbernitratlösung (bezw. Barytwasser) titriert und aus der Differenz zwischen diesen und den eingemessenen Quantitäten die hindurchdiffundierte Menge — neben jedem Salz in Cb ccm ausgedrückt — ermittelt.

	KCl:		$NaCl$:		$LiCl$:		HCl:
1. Versuch:	0·80	1·00	0·40	0·50	0·18	0·25	2·50
2. Versuch:	1·20		0·60		0·30		—

Darunter setze ich die Wanderungsgeschwindigkeiten der positiven Ionen K, Na, Li, und H [1]):

+ 51	33	25	272

Ein Parallelismus zwischen diesen beiden Vorgängen ist unverkennbar.

Eine weitere Probe wurde trotzdem noch in Bezug auf die negativen Ionen angestellt; als geeignetste Objekte boten sich hierzu die Jodate und Chlorate dar, von denen ich nachgewiesen habe, dass die Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen [2]) ClO_3 und JO_3 im Verhältnis von 52 zu 30 steht. Die Anordnung war:

$ZnSO_4$ 1(·5%) (im Membranröhrchen)
4 cc

K_4FeCy_6 (2·5%) + $NaJO_3$ ($NaClO_3$) (M = 51)
5 cc + 5 cc

Nach je 2¼ stündiger Einwirkung wurde der Inhalt des Membranröhrchens in eine Druckflasche gebracht, dazu 3 ccm rauchender Salzsäure und 3 ccm Jodkaliumlösung (15%) hinzugefügt und im Wasserbade zwei Stunden erhitzt; nach dem Abkühlen unter Zusatz von Stärke mit $\frac{n}{100}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert, wurden folgende Resultate erhalten:

	$NaJO_3$	$NaClO_3$	
1. Versuch:	12·00 cc	20·20 cc	
2. Versuch:	8·50 „	14·30 „	die Membranen vertauscht:
Im Mittel:	10·25 „	17·25	
w:	30	52	

Darunter stehen die Wanderungsgeschwindigkeit $= w$ von JO_3 und ClO_3.

Also auch die Beobachtungen an negativen Ionen ergeben eine Bestätigung der oben an den positiven Ionen abgeleiteten Beziehung. Wir können daher sagen:

Messungen, sowohl an positiven, als auch an negativen Ionen thun dar, dass die verschiedenen einsäurigen Alkalisalze die Niederschlagsmembran in der Reihenfolge der elektrischen Wanderungsgeschwindigkeiten ihrer Ionen passieren.

[1]) Nach Kohlrausch für M = 101.
[2]) Diese Zeitschr. 2, 65.

Dieser Parallelismus gilt indessen nur für die Salze, nicht für Säuren, worauf noch besonders hingewiesen werden soll, indem ja z. B. alle Natronsalze isomerer Säuren gleich gut leiten, demnach die verschieden konstituierten negativen Ionen derselben die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit haben; hingegen treten die Säuren selbst jedoch verschieden und in der schon oben bewiesenen Abhängigkeit von ihrer Dissociationsgrösse durch die Membranen.

Es sei noch angemerkt, dass Long[1]) auf Grund seiner Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und über die Diffusionsvorgänge zwischen Salzlösungen und Wasser zu einer der obigen ähnlichen Schlussfolgerung gelangte. —

Nunmehr treten wir an den noch unerledigt gebliebenen Teil unseres im Eingang angegebenen Arbeitsprogrammes, an die Prüfung der Frage, ob thatsächlich bei den Elektrolyten die diosmotischen Vorgänge wesentlich durch die Ionen bedingt werden. Bevor wir die vorangeschickten Beobachtungen auf diesen Zusammenhang hin prüfen, wollen wir noch einigen anders gearteten Versuchen hier Platz geben.

War die angeführte Auffassung Ostwalds über die Rolle der Ionen bei dem Diffusionsvorgang richtig, dann mussten die beiden, von demselben Forscher angegebenen Mittel, Ionen die Membran passieren zu lassen, auch wenn der eine Salzbestandteil nicht hindurch treten kann, durch quantitative Versuche Bestätigung erfahren. Haben wir auf der einen Seite der Membran ein Salz, dessen positives Ion nicht, wohl aber das negative Ion diosmieren kann, so wird im allgemeinen kein Durchtritt stattfinden, wir könnten jedoch denselben ermöglichen, wenn wir: 1. zu dem fraglichen Salz einen andern Elektrolyten geben, dessen positives Ion, nicht aber das negative mit Leichtigkeit hindurchwandert: es würden dann eine entsprechende Anzahl der positiven Ionen dieses Salzes mit den negativen des ersteren Elektrolyts hindurchdiffundieren; 2. können wir aber auch zu der Flüssigkeit auf der andern Seite der Membran ein Salz geben, von welchem ebenfalls nur das negative Ion diosmieren kann, es müssen alsdann beide negativen Ionen ohne eine Scheidung der Elektrizitäten, durch einen gegenseitigen Diffusionsvorgang in gleicher Zahl hindurchtretend, ihre Stellung vertauschen.

Die Versuche wurden sowohl mit Kupferferrocyan-, als auch mit Zinkferrocyanmembranen angestellt. Da die Ergebnisse bei beiden in gleicher Richtung ausfielen, die Versuchsanstellung aber bei den Zink-

[1]) Wied. Ann. 9, 636. 1880.

membranen bequemer war, indem die nachher zu titrierende farblose Zinksalzlösung genauere Ablesung gestattete, so seien die Resultate der mit letzterer Membran angestellten Versuche als zuversichtlicher hier mitgeteilt. Die angewandten Salze, sowie ihre Konzentrationen waren die folgenden: Mg_2FeCy_6 : $2^1/_2$ Proz.
$ZnSO_4$: 1·2 „

als Membranogene; ferner

$MgCl_2$ = 2 l.
$Mg(NO_3)_2$ = 2 l.
K_2SO_4 = 2 l.

Geprüft wurde stets auf Chlor durch Titration (nach Mohr) mit $\frac{1}{20}$-normaler Silbernitratlösung und geben die untenstehenden Zahlen die dabei verbrauchten Kubikcentimeter an. Die Versuche wurden mit dem Röhrchen (II) grösseren Kalibers durchgeführt.

I. $\dfrac{Mg_2FeCy_6\ (4\ cc) + MgCl_2\ (1\ cc)\ \text{(im Röhrchen II befindlich)}}{ZnSO_4\ (5\ cc) + H_2O\ (5\ cc).}$
a) nach 2h: **1·00** cc $AgNO_3$.
b) Membran IIIa 2h: **0·45** cc $AgNO_3$.
c) Membran IVb 2h: **0·25** cc „

II. $\dfrac{Mg_2FeCy_6\ (4\ cc) + MgCl_2\ (1\ cc)}{ZnSO_4\ (5\ cc) + H_2O\ (5\ cc)}$
a) 2h: **0·70** cc $AgNO_3$.

III. $\dfrac{Mg_2FeCy_6\ (4\ cc) + MgCl_2\ (1\ cc) + K_2SO_4\ (1\ cc)}{ZnSO_4\ (5\ cc) + K_2SO_4\ (1\ cc) + H_2O\ (4\ cc)}$
a[a]) 2h: **1·30** cc $AgNO_3$.
b) Membr. von Ia 2h: **0·90** cc $AgNO_3$ (unten 10 cc $ZnSO_4$)
c) Membr. von Ib 2h: **0·70** cc $AgNO_3$ (unten 10 cc $ZnSO_4$)

IV. $\dfrac{Mg_2FeCy_6\ (4\ cc) + MgCl_2\ (1\ cc)}{ZnSO_4\ (5\ cc) + Mg(NO_3)_2\ (1\ cc) + H_2O\ (4\ cc)}$
a) Membran von IIa 2h: **0·70** cc $AgNO_3$.
b) Membran von IIIb 2h: **0·65** cc $AgNO_3$ (unten 5 cc $Mg(NO_3)_2$)

Eine weitere Serie, in gleicher Weise (oben stets 5 ccm resp. 6 ccm Flüssigkeit, unten stets 10 ccm) angestellt, ergab bei nachheriger Titration der unteren Zinklösung nach zweistündiger Versuchsdauer die folgenden Resultate:

Membran A:	Membran B:	Membran C:
Versuch a) oben nur $MgCl_2$ (1 cc) **1·00** cc $AgNO_3$.	a) oben 1 cc $MgCl_2$: **0,70** cc $AgNO_3$	a) oben 1 cc $MgCl_2$ + 1 cc K_2SO_4: **1·30** cc $AgNO_3$.
Versuch b) 1 cc $MgCl_2$ + 1 cc K_2SO_4: **0·90** cc $AgNO_3$.	b) oben 1 cc $MgCl_2$ unten 5 cc $Mg(NO_3)_2$: **0·68** cc $AgNO_3$.	b) oben 1 cc $MgCl_2$: **0·50** cc $AgNO_3$.
Versuch c) oben 1 cc $MgCl_2$ unten 5 cc $Mg(NO_3)_2$: **0·65** cc $AgNO_3$	c) oben 1 cc $MgCl_2$: **0·25** cc $AgNO_3$.	c) oben 1 cc $MgCl_2$ + K_2SO_4 (1 cc): **0·70** cc $AgNO_3$.

Die Versuche wurden mit denselben Membranen durchgeführt, d. h. zum Versuch b (Membran A) diente die Membran A vom Versuch a u. s. w.; die Gesamtdauer der drei Versuche und somit das Alter der Membranen betrug 7 Stunden, während welcher die Membranen sich nicht merklich verändert hatten. Bei den Versuchen I—IV waren die Membranen verschiedenartig untereinander gewechselt worden, wie das bei den einzelnen Reihen angegeben ist. Es ist nun nicht ohne Interesse, dass 1. ungeachtet der verschiedenen Membranen, die für beide Versuchsserien neu hergestellt worden waren, das allgemeine Bild in beiden Fällen das gleiche ist, und 2. bei längerer Dauer die Membranen weniger permeabel werden, indem die Zahlen bei der Titration immer geringer werden.

War die Annahme über die hervorragende Rolle der Ionen bei den diosmotischen Vorgängen zutreffend, dann stand zu erwarten, dass bei den eben ausgeführten Versuchen, auf Grund der oben dargelegten Überlegungen und unter Anwendung der die Diosmose der Ionen erleichternden Kombinationen, in allen dahinzielenden Versuchen ein verstärkter Durchtritt des Chlorions — gegenüber dem einfachsten Fall des Magnesiumchlorids für sich — unzweideutig nachweisbar sei: die Titrationsergebnisse zeigen aber, dass sowohl der Elektrolyt $MgCl_2$ allein, als auch die Kombination I: $MgCl_2 \mid K_2SO_4$, und auch die Kombination II: $\begin{matrix} MgCl_2 \text{ oben} \\ Mg(NO_3)_2 \text{ unten} \end{matrix}$ in nahezu gleichen Mengenverhältnissen die Chlorionen hindurchlassen; am meisten scheint den Erwartungen noch die Kombination I zu entsprechen. Die Unterschiede in den hindurchdiffundierten Chlormengen sind jedoch in allen drei Fällen so gering, dass die in einzelnen Versuchen beobachtete Verstärkung wohl ebenso gut auf andre Ursachen (Änderung der Zustände an der Membran durch den Zusatz des betr. Elektrolyts) zurückgeführt werden kann. Indessen soll nicht unerwähnt bleiben, dass bei der Kombination II im oberen Röhrchen mit der empfindlichen Diphenylaminreaktion Salpetersäure nachweisbar ist.

Wir hatten ferner schon im vorhergehenden gesehen, dass z. B. im Chlornatrium sowohl das Chlor-, als auch das Natriumion, im Baryt bedingungsweise auch das Baryumion, andrerseits in den freien Säuren die negativen Ionen SO_4, $\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}$ u. a. unschwer diosmieren können; kombinieren wir nun dieselben Ionen in etwas andrer Art zu Elektrolyten, welche nachgewiesenermassen in wässeriger Lösung ebenfalls sehr weit

dissociiert sind, z. B. zu $\underset{+}{Na_2}\text{-}\underset{-}{SO_4}$, $\underset{+}{Na_2}.\underset{-}{\overset{COO}{\overset{|}{COO}}}$, $\underset{+}{Ba}.\underset{-}{Cl_2}$, so resultiert das Unerwartete, dass in dieser Gruppierung die vorher diosmierenden Ionen gar nicht oder nur in minimalster Menge die Membran passieren können.

Diese Ergebnisse scheinen daher nicht die Annahme zu rechtfertigen, dass bei den Elektrolyten die diosmotischen Vorgänge wesentlich durch die Ionen bedingt werden; es erscheint alsdann als nicht unwahrscheinlich, dass gerade die Salze (Elektrolyte), bezw. die chemischen Verbindungen als solche es sind, deren Durchgangsfähigkeit durch gegebene Membranen in Frage kommt; andrerseits lässt sich aber die Thatsache nicht verkennen, dass bei dem Diffusionsvorgange der Dissociationsgrad doch eine sichtbare Rolle spielt, wie ja dieses namentlich bei dem quantitativen Studium der Säuren und der sauren Salze sich ergeben hatte — in diesem Falle üben unzweifelhaft die Wasserstoffionen durch ihren spezifischen Charakter (enorme Wanderungsgeschwindigkeit u. a.) eine die Diosmose erheblich beeinflussende Wirkung aus.

Riga, Polytechnikum, im November 1891.

Über thermodynamische Potentiale.

Von

Ladislaus Natanson.

Die folgende Untersuchung ist der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 3. April 1892 vorgelegt worden[1]).

§ 1. Betrachten wir ein beliebiges System A, das der thermodynamischen Einwirkung gewisser Körper c', c'', ... unterworfen ist. Über die Temperatur des Systems A (oder die Temperaturen der einzelnen Teile desselben) wollen wir keine beschränkende Annahme machen; in Betreff der Körper c', c'', ... soll dagegen vorausgesetzt werden, dass von denselben ein jeder gleichmässige Temperatur habe; es mögen t', t'', ... die absoluten Temperaturen dieser Körper bezeichnen. Ferner nehmen wir an, dass der Zustand des Systems A, sowie der Umgebung c', c'', ... desselben von den Werten abhängig sei, die gewisse Parameter

$$p_1, p_2, \ldots . p_j, \ldots . p_m$$

haben; dabei soll es unentschieden sein, ob die Temperaturen t', t'', ... zwischen diesen unabhängigen Variabelen selbst vorkommen oder aber als Funktionen derselben anzusehen sind.

Nehmen wir weiter an, in einer unendlich kleinen thermodynamischen Änderung (die sowohl umkehrbar als nicht umkehrbar sein kann) werde vom System nach aussen die Arbeit

$$\delta W = \sum_{i=1}^{i=n} P_i \, \delta q_i \tag{1}$$

verrichtet; hierin bedeuten die q_i alle die Grössen, deren Änderungen mit Arbeitsleistung verbunden sind, während die P_i, deren Definition in dem Ansatze selbst enthalten ist, die dynamischen Koëffizienten des Systems oder die thermodynamischen „Kräfte“ (im allgemeinsten Sinne) darstellen werden. In der Regel sind die P_i und die q_i als Funktionen der p_j zu betrachten. Dementsprechend könnte man stets die Elementararbeit (1) in die Gestalt bringen:

---

[1]) Rozprawy Wydz. Mat. Przyr. Akademii Um. w Krakowie **24**, 137.

$$\delta W = \sum_{j=1}^{j=m} Q_j\, \delta p_j, \quad \text{worin } Q_j = \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j}; \tag{2}$$

indessen wird sich die Unterscheidung der q_i und der p_j in der Folge als nützlich erweisen.

In der unendlich kleinen Änderung, bei welcher es die Arbeit δW leistet, soll das System von aussen eine Wärmemenge aufnehmen, die wir (in Arbeitseinheiten gemessen) mit

$$\delta Q = \sum_{i=1}^{i=n} R_i\, \delta q_i \tag{3}$$

bezeichnen werden. Damit sind die thermischen Koëffizienten des Systems $R_1, R_2, \ldots . R_n$ definiert; sie können als Verallgemeinerung der Begriffe: „spezifische Wärme", „latente Wärme" angesehen werden.

§ 2. Man denke sich eine unendlich kleine Änderung, bei welcher Wärme vom System A nur aus einer Quelle aufgenommen werden kann; so z. B. aus dem Körper c, dessen Temperatur t sein soll. Eine derartige Änderung wollen wir eine unendlich kleine monothermische Änderung nennen. Ähnlicherweise soll eine endliche Änderung monothermisch heissen, falls während derselben das der Änderung unterworfene System Wärme nur aus einer Quelle schöpfen kann und diese Quelle stets gleiche Temperatur aufzuweisen hat. Dieser Begriff ist, wie man sieht, etwas allgemeiner definiert als der gewöhnliche Begriff einer isothermischen Änderung.

Sind alle diese Benennungen und Bestimmungen festgestellt, so können wir das von Carnot und Clausius entdeckte Prinzip folgendermassen aussprechen. Jeder mögliche, aus unendlich kleinen monothermischen Änderungen sich zusammensetzende Kreisprozess hat den Bedingungen zu genügen:

$$\int \frac{\delta Q}{t} \leqq 0, \text{ wenn er nicht umkehrbar, und} \tag{4}$$

$$\int \frac{\delta Q}{t} = 0, \text{ wenn er umkehrbar ist.} \tag{5}$$

In beiden Formeln ist die Integration auf den gesamten Umlauf des Prozesses zu erstrecken. Aus diesem Grundsatze folgt nun, dass jeder mögliche nicht geschlossene Prozess, falls er sich aus unendlich kleinen monothermischen Änderungen zusammensetzt, den Bedingungen genügen muss:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{t} - (S_B - S_A) \leqq 0, \text{ wenn er nicht umkehrbar, und} \quad (6)$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{t} - (S_B - S_A) = 0, \text{ wenn er umkehrbar ist.} \quad (7)$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass durch den Prozess das betrachtete System aus einem Zustande (A) in einen anderen (B) überführt werde, dass S_A und S_B die Werte bezeichnen, die der Entropie des Systems in denselben zukommen; endlich, dass es wenigstens einen umkehrbaren Weg gebe, worauf das System aus dem Zustande (B) in den Anfangszustand (A) zurückgebracht werden könnte.

Aus diesem Satze ergiebt sich weiter, dass für endliche monothermische Prozesse folgende einfachere Beziehungen gelten müssen. Jeder mögliche monothermische Kreisprozess hat den Bedingungen zu genügen:

$$\int \delta Q \leqq 0, \text{ wenn er nicht umkehrbar, und} \quad (8)$$

$$\int \delta Q = 0, \text{ wenn er umkehrbar ist;} \quad (9)$$

jeder mögliche monothermische Prozess, welcher das betrachtete System aus einem Zustande (A) in einen anderen (B) überführt, hat (falls ein umkehrbarer Rückweg existiert) den Bedingungen zu genügen:

$$\int_A^B \delta Q - t(S_B - S_A) \leqq 0, \text{ wenn er nicht umkehrbar, und} \quad (10)$$

$$\int_A^B \delta Q - t(S_B - S_A) = 0, \text{ wenn er umkehrbar ist.} \quad (11)$$

Derartige Sätze sind gewöhnlich für isothermische Prozesse ausgesprochen worden.

Soll endlich eine unendlich kleine monothermische Änderung möglich sein, so muss:

$$\delta Q - t\delta S \leqq 0 \text{ sein, wenn sie nicht umkehrbar, und} \quad (12)$$

$$\delta Q - t\delta S = 0 \text{ sein, wenn sie umkehrbar sein soll.} \quad (13)$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass eine entgegengesetzte, umkehrbare Änderung möglich sei.

Vergleichen wir zwei unendlich kleine monothermische Änderungen, die mit demselben Anfangszustande beginnen und mit demselben Endzustande endigen mögen; die eine sei eine umkehrbare, die andere eine nicht umkehrbare Änderung. Dann sind in beiden die Entropiezuwächse δS untereinander gleich; vergleichen wir daher die Gleichung (13) mit

der Ungleichung (12), indem wir beide auf den Fall der gegebenen Änderung anwenden, so werden wir schliessen können: Wird in der gegegebenen Änderung Wärme vom System überhaupt aufgenommen, so ist die aufgenommene Wärmemenge geringer (oder im Grenzfalle ebenso gross), wenn die Änderung in nicht umkehrbarer Weise verläuft, als wenn sie in umkehrbarer Weise ausgeführt wird; wird dagegen Wärme abgegeben, so ist die Menge derselben grösser (oder im Grenzfalle ebenso gross) für die nicht umkehrbare als für die umkehrbare Veränderung.

Die innere Energie des Systems heisse U. Für jede Änderung, sei sie umkehrbar oder nicht, dürfen wir setzen:

$$\delta Q = \delta U + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \, \delta q_i , \tag{14}$$

insofern bei derselben keine molare kinetische Energie erzeugt oder auch vernichtet wird. Und somit können die Bedingungen (12) und (13) durch folgende ersetzt werden:

$$\delta U - t \delta S + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \, \delta q_i \leq 0 \text{ für nicht umkehrbare und} \tag{15}$$

$$\delta U - t \delta S + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \, \delta q_i = 0 \text{ für umkehrbare Änderungen.} \tag{16}$$

Nun sind die Energiezuwächse δU, die in jeglichen monothermischen, von demselben Anfangszustande auf denselben Endzustand führenden Änderungen stattfinden, in derselben Weise untereinander gleich, wie es die Entropiezuwächse waren; ist daher von zwei solchen Änderungen die eine umkehrbar und die andere — nicht umkehrbar, so ergiebt sich aus (15) und (16) der Satz: Wird in einer monothermischen Änderung Arbeit vom betrachteten System überhaupt geleistet, so ist die geleistete Arbeitsmenge geringer (oder im Grenzfalle dieselbe), wenn die Änderung in nicht umkehrbarer Weise sich abspielt, als wenn sie in umkehrbarer Weise ausgeführt wird; das entgegengesetzte gilt, falls an dem System Arbeit von aussen verrichtet wird.

§ 3. Nehmen wir ferner an, in einer unendlich kleinen Änderung werde vom betrachteten System Wärme aus mehreren Quellen c', c'', ... bezogen; die Änderung sei eine p o l y t h e r m i s c h e. Alsdann wollen wir (wenigstens in den Fällen, in denen dies möglich sein wird) unser System in Teile zergliedern, von denen ein jeder einer monothermischen Än-

derung unterworfen ist. Gelingt dies, so ist der neue Fall auf den früheren zurückgeführt. Es soll in einer unendlich kleinen Änderung von einem jener Teile die Wärmemenge $\delta Q^{(\epsilon)}$ einer Quelle $c^{(\epsilon)}$ entzogen worden sein, deren Temperatur $t^{(\epsilon)}$ sein mag; die Entropie dieses Teiles sei $S^{(\epsilon)}$ gleich. Für diesen Teil haben wir

$$\delta Q^{(\epsilon)} - t^{(\epsilon)}\,\delta S^{(\epsilon)} \leq 0, \text{ wenn die Änderung nicht umkehrbar und} \quad (17)$$

$$\delta Q^{(\epsilon)} - t^{(\epsilon)}\,\delta S^{(\epsilon)} = 0, \text{ wenn die Änderung umkehrbar ist.} \quad (18)$$

Daraus folgt für das gesamte System

$$\delta Q - \Sigma_{(\epsilon)} t^{(\epsilon)}\,\delta S^{(\epsilon)} \leq 0 \text{ für nicht umkehrbare und} \quad (19)$$

$$\delta Q - \Sigma_{(\epsilon)} t^{(\epsilon)}\,\delta S^{(\epsilon)} = 0 \text{ für umkehrbare Änderungen.} \quad (20)$$

Aus der Gleichung (20) lässt sich der Maximalwert der Arbeit berechnen, die in einer gegebenen Änderung gewonnen werden kann (und zwar auf umkehrbarem Wege); dabei können wir eine Temperatur t_0 durch die Gleichung

$$\Sigma_{(\epsilon)}\, t^{(\epsilon)}\,\delta S^{(\epsilon)} = t_0\, \Sigma_{(\epsilon)}\,\delta S^{(\epsilon)} \quad (21)$$

einführen und voraussetzen, dass vom betrachteten System Wärme niemals unmittelbar aus den Körpern c', c'', . . . $c^{(\epsilon)}$ . . . aufgenommen wird, vielmehr dass ein Wärmeaustausch nur zwischen dem System und einem Körper c_0 von der Temperatur t_0 unmittelbar stattfinden kann, während er zwischen c_0 und den übrigen Körpern $c^{(\epsilon)}$ durch Vermittelung umkehrbarer thermodynamischer Maschinen ausgeführt wird. Diesen Weg hat Sir W. Thomson und auch Herr Tait gewählt, um die „thermodynamische Motivität" zu berechnen; denselben hat auch Herr Gouy betreten in der analogen, jedoch allgemeineren Untersuchung über „verwendbare Energie".

§ 4. Anstatt der Ausdrücke (19) und (20) dürfen wir, ähnlich wie früher, folgende setzen:

$$\delta U - \sum_{(\epsilon)} t^{(\epsilon)}\,\delta S^{(\epsilon)} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i\,\delta q_i \leq 0 \text{ für nicht umkehrbare und} \quad (22)$$

$$\delta U - \sum_{(\epsilon)} t^{(\epsilon)}\,\delta S^{(\epsilon)} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i\,\delta q_i = 0 \text{ für umkehrbare Änderungen;} \quad (23)$$

hierin bedeutet U, wie früher, die innere Energie des gesamten Systems. Nun sind aber die Parameter p_j unsere unabhängigen Variabelen; dementsprechend schreiben wir

$$\sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial U}{\partial p_j}\,\delta p_j - \sum_{(\epsilon)} t^{(\epsilon)} \sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial S^{(\epsilon)}}{\partial p_j}\,\delta p_j + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial q_i}{\partial p_j}\,\delta p_j \leq 0 \quad (24)$$

für nicht umkehrbare Änderungen; für umkehrbare ist dieselbe Summe gleich null zu setzen. Der Kürze wegen wollen wir jene Summe mit $\delta \Pi$ bezeichnen; sie kann in vierfacher Gestalt, wie leicht zu sehen ist, und zwar folgendermassen geschrieben werden:

$$\delta \Pi = \sum_{j=1}^{j=m} \left\{ \frac{\partial (U - \Sigma t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)})}{\partial p_j} + \sum_{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j \tag{25}$$

$$\delta \Pi = \sum_{j=1}^{j=m} \left\{ \frac{\partial (U - \Sigma t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} + \Sigma P_i q_i)}{\partial p_j} + \sum_{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j . \tag{26}$$

$$\delta \Pi = \sum_{j=1}^{j=m} \left\{ \frac{\partial U}{\partial p_j} - \sum_{(\varepsilon)} t^{(\varepsilon)} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j . \tag{27}$$

$$\delta \Pi = \sum_{j=1}^{j=m} \left\{ \frac{\partial (U + \Sigma P_i q_i)}{\partial p_j} - \sum_{(\varepsilon)} t^{(\varepsilon)} \frac{\partial S^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j . \tag{28}$$

Zum Zweck der Vereinfachung sind in den ersten Gliedern die Indices der Summen unterdrückt worden; es versteht sich von selbst, dass in Bezug auf (ε) über sämtliche Teile des Systems summiert werden soll; dass in Bezug auf i die Summation sich auf die Variabelen zu erstrecken hat, deren Änderung mit Arbeitsleistung verbunden ist; dass endlich die Summation in Bezug auf j alle unabhängigen Variabelen treffen soll.

Diese vier Gestalten lassen sich somit dem Grundsatze der Thermodynamik:

$$\delta \Pi \leqq 0 \quad \text{für nicht umkehrbare und} \tag{29}$$

$$\delta \Pi = 0 \quad \text{für umkehrbare Änderungen} \tag{30}$$

geben.

§ 5. Bisher sind die Anderungen δp_j der Parameter als beliebig betrachtet worden. Wir wollen sie jetzt der Bedingung unterwerfen:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{j=1}^{j=m} \left\{ \sum_{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j = 0 \text{ d. h.} \\ &\sum_{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} \sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} \delta p_j + \sum_{j=1}^{j=m} \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \delta p_j = 0; \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

für Variationen δp_j, die dieser Bedingung genügen, nehmen (29) und (30) folgende Form an:

$$\delta\,(U - \Sigma_{(\varepsilon)}\, t^{(\varepsilon)}\, S^{(\varepsilon)}) \leqq 0 \text{ für nicht umkehrbare und} \tag{32}$$

$$\delta\,(U - \Sigma_{(\varepsilon)}\, t^{(\varepsilon)}\, S^{(\varepsilon)}) = 0 \text{ für umkehrbare Änderungen.} \tag{33}$$

Jede der Gleichung (31) genügende Änderung muss somit mit der Abnahme der Funktion

$$U - \Sigma_{(\varepsilon)}\, t^{(\varepsilon)}\, S^{(\varepsilon)}$$

verbunden sein, oder wenigstens den Wert derselben ungeändert lassen. Stellen wir uns vor, diese Funktion habe in einem gewissen Zustande des Systems und der Umgebung desselben bereits den kleinsten Wert angenommen, welchen sie mit Rücksicht auf (31) erhalten kann; kann die Bedingung (31) nicht aufgehoben werden, so wird in jenem Zustande keine Änderung mehr vorkommen können, diejenigen ausgenommen, die die in Rede stehende Funktion ungeändert lassen. Eine fernere Annahme wollen wir noch gelten lassen: wir wollen umkehrbare Änderungen als einen Grenzfall nicht umkehrbarer ansehen, und zwar in dem Sinne, dass in den Bedingungen nicht umkehrbarer Vorgänge, wie (32) z. B. und auch alle früheren Ungleichungen, das doppelte Zeichen $\leqq$ mit $<$ ersetzt werden könne. Dann haben wir den Satz, dass, solange die Bedingung (31) nicht aufgehoben werden kann, thermodynamisches Gleichgewicht bestehen wird, wenn die thermodynamische Funktion $U - \Sigma_{(\varepsilon)}\, t^{(\varepsilon)}\, S^{(\varepsilon)}$ ihr (mit Rücksicht auf (31) zu bildendes, relatives) Minimum erreicht hat. Am einfachsten kann der Bedingung (31) genügt werden dadurch, dass man die Parametervariationen den Beziehungen unterwirft:

$$\sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j}\, \delta p_j = 0; \text{ d. h. } \delta t^{(\varepsilon)} = 0 \text{ bei jedem } (\varepsilon)\text{; und} \tag{34}$$

$$\sum_{j=1}^{j=m} \sum_{i=1}^{i=n} P_i\, \frac{\partial q_i}{\partial p_j}\, \delta p_j = 0 \text{ d. h. } \sum_{i=1}^{i=n} P_i\, \delta q_i = 0. \tag{35}$$

Dann ändern sich also die Parameter p_j in der Weise, dass alle Temperaturen $t^{(\varepsilon)}$ konstant bleiben und keine Arbeit geleistet wird. Dieses letztere findet z. B. statt, wenn, trotz der Änderungen der p_j, sämtliche q_i, denen von Null verschiedene Werte der P_i entsprechen, ungeändert bleiben. Man wird einsehen, dass die Parameter p_j die mannigfaltigsten virtuellen Änderungen erfahren können, ohne dass die Bedingungen (34) und (35) ihre Geltung zu verlieren brauchten; die Möglichkeit dieser Änderungen durch aufgelegte Bedingungen aufzuheben, hiesse der ganzen Betrachtung ihre Beweiskraft nehmen, worüber bei manchen Autoren eine gewisse Unklarheit herrscht.

Die angeführten Betrachtungen dürften es rechtfertigen, der Funktion

$$F = U - \Sigma_{(\varepsilon)} t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} \tag{36}$$

den Namen „isothermisch-adynamisches Potential" zu geben. Sie fällt mit der bekannten, von **Massieu**, **Gibbs**, **Maxwell**, **v. Helmholtz**, **Duhem** u. A. untersuchten Funktion zusammen.

Für sämtliche umkehrbare Änderungen folgt aus der Gleichung (30)

$$\frac{\partial F}{\partial p_j} + \sum_{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} = 0, \tag{37}$$

wo $j = 1, 2, \ldots\ldots m$; denn die Gleichung (30) muss bei ganz beliebigen δp_j in diesem Falle stets erfüllt bleiben.

§ 6. Die unendlich kleinen Änderungen δp_j sollen jetzt der Bedingung

$$\sum_{j=1}^{j=m} \left\{ \sum_{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j = 0 \tag{38}$$

genügen. Es bezeichne Φ die Funktion

$$\Phi = U - \sum_{(\varepsilon)} t^{(\varepsilon)} S^{(\varepsilon)} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i q_i, \tag{39}$$

die sich von der früheren F um das Glied $\sum_{i=1}^{i=n} P_i q_i$ (das „thermodynamische Virial") unterscheidet. Aus (29), (30) und (26) ergiebt sich, dass man für Variationen δp_j, die der Gleichung (38) genügen, die Bedingungen aufstellen kann

$$\delta \Phi \leq 0 \text{ für nicht umkehrbare und} \tag{40}$$

$$\delta \Phi = 0 \text{ für umkehrbare Änderungen.} \tag{41}$$

Daraus wird bewiesen (in derselben Weise wie dies eben für die Funktion F angegeben worden ist), dass, solange die Gleichung (38) gilt, thermodynamisches Gleichgewicht bestehen muss, wenn die Funktion Φ den kleinsten Wert erreicht hat, welchen sie mit Rücksicht auf jene Gleichung haben kann. Nun ist diese Gleichung (38) am einfachsten auf folgende Weise zu erfüllen: es soll

$$\sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} \delta p_j = 0 \text{ d. h. } \delta t^{(\varepsilon)} = 0 \text{ bei jedem } (\varepsilon) \text{ und zugleich} \tag{42}$$

$$\sum_{j=1}^{j=m} \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \delta p_j = 0 \text{ d. h. } \sum_{i=1}^{i=n} q_i \, \delta P_i = 0 \tag{43}$$

sein; d. h. die Temperaturen $t^{(\epsilon)}$ sollen konstant bleiben und $\sum_{i=1}^{i=n} q_i\, \delta P_i$ soll verschwinden; die P_i z. B. sollen sämtlich konstant bleiben[1]. Dementsprechend könnte Φ „isothermisch-isodynamisches Potential" genannt werden; bekanntlich ist es von Massieu, Gibbs, Duhem, Planck (gewöhnlich in einfachen Fällen) benutzt worden. Für beliebige umkehrbare Änderungen findet man

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_j} + \sum_{(\epsilon)} S^{(\epsilon)} \frac{\partial t^{(\epsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} = 0. \tag{44}$$

In ähnlicher Weise wird man die Funktion U sowie die letzte Funktion

$$\Omega = U + \sum_{i=1}^{i=n} P_i\, q_i \tag{45}$$

untersuchen können. Für Variationen der Parameter, die der Bedingung

$$\sum_{j=1}^{j=m} \left\{ - \sum_{(\epsilon)} t^{(\epsilon)} \frac{\partial S^{(\epsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j = 0 \tag{46}$$

genügen, nehmen die Beziehungen (29) und (30) folgende Form an:

$$\delta U \leq 0 \text{ für nicht umkehrbare und} \tag{47}$$

$$\delta U = 0 \text{ für umkehrbare Änderungen.} \tag{48}$$

Für Variationen, die der Bedingung

$$\sum_{j=1}^{j=m} \left\{ - \sum_{(\epsilon)} t^{(\epsilon)} \frac{\partial S^{(\epsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} \right\} \delta p_j = 0 \tag{49}$$

genügen, lassen sich dieselben Beziehungen in die Gestalt bringen

$$\delta \Omega < 0 \text{ für nicht umkehrbare und} \tag{50}$$

$$\delta \Omega = 0 \text{ für umkehrbare Änderungen.} \tag{51}$$

Hieraus ergeben sich die folgenden Sätze: Gilt die Bedingung (46) so muss thermodynamisches Gleichgewicht stattfinden, so lange die Funk-

[1] In meiner „Einleitung in die theoretische Physik" (Warschau 1890, §§ 76, 79, 83) habe ich spezielle Fälle der Ausdrücke $\Sigma\, S^{(\epsilon)}\, \delta t^{(\epsilon)}$ und $\Sigma\, q_i\, \delta P_i$ als „transformierte Wärme" und „transformierte Arbeit" bezeichnet. Will man diese Terminologie behalten, so können selbstverständlich obige, auf die Potentiale F und Φ sich beziehende Bedingungen etwas allgemeinere Fassung erhalten.

tion U ihren kleinsten, mit jener Bedingung verträglichen Wert behält. Ändern sich nun die Parameter p_j in der Weise, dass dabei keine unter den Entropien $S^{(\epsilon)}$ wechselt und keine Arbeit geleistet wird, so ist die Bedingung (46) am einfachsten erfüllt; deshalb dürfte die Funktion U „isentropisch-adynamisches Potential“ genannt werden. Ist dagegen die Bedingung (49) erfüllt, so wird Gleichgewicht bestehen, so lange die Funktion Ω ihren kleinsten, mit jener Bedingung verträglichen Wert behält. Ändern sich in diesem Falle die Parameter mit der Beschränkung, dass weder die Entropien $S^{(\epsilon)}$ noch die Kräfte P_i dabei variieren dürfen, so ist der Bedingung (49) am einfachsten genügt; die Funktion Ω wird daher „isentropisch-isodynamisches Potential“ heissen können. Für umkehrbare Änderungen gelten bei beliebigem p_j die Gleichungen

$$\frac{\partial U}{\partial p_j} - \sum_{(\epsilon)} t^{(\epsilon)} \frac{\partial S^{(\epsilon)}}{\partial p_j} + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} = 0. \tag{52}$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial p_j} - \sum_{(\epsilon)} t^{(\epsilon)} \frac{\partial S^{(\epsilon)}}{\partial p_j} - \sum_{i=1}^{i=n} q_i \frac{\partial P_i}{\partial p_j} = 0. \tag{53}$$

Der Leser wird die vollkommene Symmetrie bemerkt haben, die sich in allen obigen Gleichungen kundgiebt, von den definierenden Gleichungen für F, Φ, U und Ω bis zu den Sätzen, die die Eigenschaften derselben bestimmen. Hierin gelangt von neuem der thermodynamische Dualismus zum Ausdruck, welchen Gibbs und Maxwell bereits bemerkten, v. Oettingen aber ganz besonders hervorgehoben und angewandt hat.

Wir wollen mit (F, Φ, U, Ω) irgend eine unter den vier Funktionen F, Φ, U, Ω bezeichnen; dann lässt sich behaupten, dass die sogen. „Thermodynamik umkehrbarer Vorgänge“ in der symbolischen Gleichung

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial p_j \, \partial p_k} - \frac{\partial^2}{\partial p_k \, \partial p_j}\right) (F, \Phi, U, \Omega) = 0 \tag{54}$$

enthalten ist. Hierin bedeuten p_j und p_k zwei beliebige, jedoch voneinander verschiedene Parameter, und die partiellen Differentialquotienten sind aus (37), (44), (52) und (53) zu entnehmen. In dieser Gleichung finden sich sämtliche Beziehungen zusammengefasst, die thermodynamisch zwischen den verschiedenen charakteristischen Koëffizienten eines Körpers erkannt werden können, oder mit anderen Worten, die Gesetze des zwischen den verschiedenen Eigenschaften eines Körpers stattfindenden Zusammenhanges.

§ 7. Die letztere Bemerkung wollen wir ein wenig erläutern und zugleich einige Eigenschaften der betrachteten Funktionen kennen lernen. Wir betrachten umkehrbare Phänomene und beschränken uns auf den speziellen Fall, in welchem sämtliche $t^{(\epsilon)}$ und $S^{(\epsilon)}$ sich auf eine Temperatur t und eine Entropie S zurückführen lassen, die Variablen q_i aber mit den Parametern p_j zusammenfallen. Dann treten die folgenden Gleichungen an die Stelle von (37) und (52):

$$\frac{\partial F}{\partial q_i} + S \frac{\partial t}{\partial q_i} + P_i = 0; \tag{55}$$

$$\frac{\partial U}{\partial q_i} - t \frac{\partial S}{\partial q_i} + P_i = 0. \quad \text{Hierin ist} \tag{56}$$

$$F = U - tS. \tag{57}$$

Noch einen anderen Spezialfall wollen wir betrachten, und zwar denjenigen, in welchem es wie früher nur eine Temperatur und eine Entropie giebt, die Variabelen q_i aber als Funktionen der P_i betrachtet werden können, so dass diese P_i zu den unabhängigen Variabelen p_j gewählt werden sollen. Dann ist:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_i} + S \frac{\partial t}{\partial P_i} - q_i = 0; \tag{58}$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial P_i} - t \frac{\partial S}{\partial P_i} - q_i = 0; \quad \text{hierin bedeutet} \tag{59}$$

$$\Phi = \Omega - tS \quad \text{und} \tag{60}$$

$$\Omega = U + \sum_{i=1}^{i=n} P_i q_i. \tag{61}$$

Man wende den Satz (54) auf F oder auf U an und bilde die Differentialquotienten aus (55) und (56); es ergiebt sich die Gleichung

$$\frac{\partial P_i}{\partial q_j} - \frac{\partial P_j}{\partial q_i} = \frac{\partial t}{\partial q_j}\frac{\partial S}{\partial q_i} - \frac{\partial t}{\partial q_i}\frac{\partial S}{\partial q_j}; \tag{62}$$

hierin bedeuten q_i und q_j zwei beliebige, jedoch voneinander verschiedene Variabelen in der Reihe $q_1, q_2, \ldots, q_n$ derselben. Führen wir, mittelst der Gleichungen

$$R_i = t \frac{\partial S}{\partial q_i}, \tag{63}$$

die thermischen Koëffizienten des Systems ein (§ 1), so erhalten wir

$$\frac{\partial t}{\partial q_j}\frac{\partial S}{\partial q_i} - \frac{\partial t}{\partial q_i}\frac{\partial S}{\partial q_j} = \frac{\partial R_i}{\partial q_j} - \frac{\partial R_j}{\partial q_i} \tag{64}$$

und daraus, wegen der Gleichung (62),

$$\frac{\partial P_i}{\partial q_j} - \frac{\partial P_j}{\partial q_i} = \frac{\partial R_i}{\partial q_j} - \frac{\partial R_j}{\partial q_i}, \tag{65}$$

eine Gleichung, die leicht als Verallgemeinerung einer wohlbekannten thermodynamischen Beziehung erkannt wird. In gleicher Weise lassen sich andere thermodynamische Sätze in allgemeinere Form bringen. Wendet man z. B. auf Φ und Ω das Theorem (54) an, und beachtet dabei (58) und (59), so folgt

$$\frac{\partial t}{\partial P_j}\frac{\partial S}{\partial P_i} - \frac{\partial t}{\partial P_i}\frac{\partial S}{\partial P_j} = \frac{\partial q_j}{\partial P_i} - \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \tag{66}$$

eine Gleichung, die den früheren (62) und (64) ähnlich ist.

Von unserem ersteren Spezialfalle kann zum zweiten durch gewöhnliche Änderung der Variabelen übergegangen werden. Betrachten wir nämlich F als Funktion der P_i, so können wir schreiben

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial P_j} &= \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial F}{\partial q_i}\frac{\partial q_i}{\partial P_j} + \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial (P_i q_i)}{\partial P_j} \\ &= -\sum_{i=1}^{i=n} \left\{ P_i + S\frac{\partial t}{\partial q_i} \right\} \frac{\partial q_i}{\partial P_j} + q_j + \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial P_j} \\ &= q_j - S\frac{\partial t}{\partial P_j} \quad \text{wie oben [(58)].} \end{aligned} \tag{67}$$

Ebenso lässt sich auch (59) ableiten. Soll die Änderung der Variabelen eine nur partielle sein, sollen z. B. die Grössen

$$q_1, q_2, \ldots, q_k, \quad P_l, \ldots, P_n$$

als Funktionen der unabhängigen Variabelen

$$P_1, P_2, \ldots, P_k, \quad q_l, \ldots, q_n$$

betrachtet werden, so werden wir folgenderweise verfahren. Es bezeichne j irgend einen unter den folgenden Indices: 1, 2, ... k; und m irgend einen unter den folgenden: $l, \ldots, n$. Statt der früheren Φ wird jetzt die Funktion

$$\Phi^{(k)} = F + \sum_{i=1}^{i=k} P_i q_i \tag{68}$$

eingeführt. Da $\Phi^{(o)}$ mit F und $\Phi^{(n)}$ mit der früheren Φ zusammenfällt, so sind die zwischenliegenden Funktionen $\Phi^{(k)}$ gewissermassen als Übergang von F zu Φ zu betrachten. Die partielle Änderung der Variabelen liefert

$$\frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial P_j} = q_j - S \frac{\partial t}{\partial P_j} \quad \text{(worin } j = 1, 2, \ldots, k\text{)}; \tag{69}$$

die Gleichung ist nur scheinbar mit der früheren (58) identisch, da jetzt die Differentialquotienten andere Bedeutung haben. Es ergiebt sich ferner:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial q_m} &= \frac{\partial F}{\partial q_m} + \sum_{i=1}^{i=k} q_i \frac{\partial P_i}{\partial q_m} - \sum_{i=1}^{i=k} \frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial P_i} \frac{\partial P_i}{\partial q_m} \\ &= - P_m - S \left(\frac{\partial t}{\partial q_m}\right)_{qq} + S \sum_{i=1}^{i=k} \frac{\partial t}{\partial P_i} \frac{\partial P_i}{\partial q_m} \\ &= - P_m - S \left(\frac{\partial t}{\partial q_m}\right)_{qP} \quad \text{(worin } m = l, \ldots, n\text{)}. \end{aligned} \tag{70}$$

Mit $\left(\frac{\partial t}{\partial q_m}\right)_{qq}$ resp. $\left(\frac{\partial t}{\partial q_m}\right)_{qP}$ sind hier die Differentialquotienten bezeichnet, die bei dem früheren, resp. dem neuen Variabelensystem gebildet sind.

Ähnliches ergiebt sich in Bezug auf

$$\Omega^{(k)} = U + \sum_{i=1}^{i=k} P_i\, q_i, \tag{71}$$

wofür man erhält:

$$\frac{\partial \Omega^{(k)}}{\partial P_j} = q_j + t \frac{\partial S}{\partial P_j} \quad (j = 1, 2, \ldots, k); \tag{72}$$

$$\frac{\partial \Omega^{(k)}}{\partial q_m} = - P_m + t \frac{\partial S}{\partial q_m} \quad (m = l, \ldots \ldots n). \tag{73}$$

Wird (54) auf $\Phi^{(k)}$ und $\Omega^{(k)}$ angewandt, so ergiebt sich die den Gleichungen (62), (64) und (66) analoge Beziehung

$$\frac{\partial t}{\partial P_j} \frac{\partial S}{\partial q_m} - \frac{\partial t}{\partial q_m} \frac{\partial S}{\partial P_j} = \frac{\partial P_m}{\partial P_j} + \frac{\partial q_j}{\partial q_m}. \tag{74}$$

Einen ferneren Fall wollen wir noch erwähnen, den Sir W. Thomson in der thermodynamischen Theorie elastischer Körper und v. Helmholtz und Duhem unter Annahme beliebiger Parameter untersuchten: die Variabelen $q_l, \ldots \ldots, q_n$ sollen sich auf eine, die Temperatur, zurückführen lassen, während die übrigen $q_1, q_2, \ldots, q_k$ beliebig bleiben können. Unsere unabhängigen Variabeln sind dann

im ersten Falle: $q_1, q_2, \ldots, q_k, t$;
und im zweiten: $P_1, P_2, \ldots, P_k, t$.

In der Elementarbeit

$$dW = \sum_{i=1}^{i=k} P_i \, dq_i + P_t \, dt \tag{75}$$

wird das Glied P_t bei den meisten physikalischen Anwendungen verschwinden; doch soll dasselbe der Allgemeinheit halber behalten werden. Wir finden

$$\frac{\partial F}{\partial q_i} = - P_i; \tag{76}$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} = - (P_t + S); \tag{77}$$

und ferner

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = \frac{\partial (P_t + S)}{\partial q_i}; \tag{78}$$

$$\frac{\partial R_i}{\partial t} = \frac{\partial (R_t + S)}{\partial q_i}. \tag{79}$$

Für das zweite System von Variabelen wird erhalten (wir unterdrücken den Index bei Φ)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_i} = q_i; \tag{80}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -(P_t + S); \text{ woraus} \tag{81}$$

$$-\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial (P_t + S)}{\partial P_i}. \tag{82}$$

Ein zweiter Spezialfall ist derjenige, in welchem die unabhängigen Variabelen wie folgt gewählt werden können:

$$q_1, q_2, \ldots, q_k, S; \text{ oder auch}$$
$$P_1, P_2, \ldots, P_k, S.$$

Alsdann findet sich

$$\frac{\partial U}{\partial q_i} = - P_i; \quad \frac{\partial U}{\partial S} = -(P_s - t); \quad \frac{\partial P_i}{\partial S} = \frac{\partial (P_s - t)}{\partial q_i}, \tag{83}$$

oder aber

$$\frac{\partial \Omega}{\partial P_i} = q_i; \quad \frac{\partial \Omega}{\partial S} = -(P_s - t); \quad -\frac{\partial q_i}{\partial S} = \frac{\partial (P_s - t)}{\partial P_i}. \tag{84}$$

In gleicher Weise wird man die bekannten Massieuschen Sätze über die Eigenschaften der F und Φ als „charakteristischer" Funktionen verallgemeinern, und sie auf U und Ω ausdehnen können. Redu-

zieren sich endlich alle q_i auf die einzige Variabele v, und alle P_i auf den einzigen p, hat dW die Gestalt pdv, und verschwindet P_t, so führen die Gleichungen (78), (82), sowie die dritten unter (83) und (84) zu den Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v &= \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t; \quad -\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t; \\ \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v &= -\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_S; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_S, \end{aligned}\right\} \tag{85}$$

die von Maxwell „thermodynamische Beziehungen" genannt worden sind. In denselben sind somit sozusagen die Keime der oben betrachteten thermodynamischen Potentiale niedergelegt.

Studien zur Theorie der Lösungen.

Von

Ladislaus Natanson.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Grundzüge einer Untersuchung, die der Krakauer Akademie der Wissenschaften am 3. Okt. d. J. vorgelegt worden ist[1]; sie ist der Besprechung einiger Probleme gewidmet, die in der modernen Theorie der Lösungen einen wichtigen Platz einnehmen. Diese Theorie ist von van't Hoff begründet, von Arrhenius, Planck, Duhem, Ostwald, van der Waals und Anderen entwickelt und umgestaltet worden. Vielleicht wird folgende Untersuchung, trotz so vielen ausgezeichneten Arbeiten, nicht ganz überflüssig erscheinen.

§ 1. Es werden untersucht die Eigenschaften einer „einfachen" Lösung, d. h. eines homogenen Gemenges, das aus zwei Körpern, dem „Lösungsmittel" und dem gelösten Körper, besteht. Diese Lösung soll mit einer Quantität desselben reinen Lösungsmittels in Berührung stehen, welches in der Lösung enthalten ist; der Zustand dieses ist beliebig. Vorläufig werden Temperatur und Druck als gleichmässig angenommen. Wir bezeichnen die Masse des gelösten Körpers mit m', diejenige des in der Lösung enthaltenen Lösungsmittels mit m, diejenige des reinen Lösungsmittels mit M, die absolute Temperatur mit t und mit p den Druck.

Ist zwischen der Lösung und dem reinen Lösungsmittel ein Gleichgewicht möglich, so müssen sich die dazu erforderlichen Bedingungen aus den allgemeinen Sätzen über thermodynamische Potentiale ergeben. Wir wollen jene Sätze in der Gestalt hier benützen, in welcher sie in der Abhandlung „über thermodynamische Potentiale" (Rozprawy der Akademie zu Krakau, **24**, 137; siehe diese Zeitschr. **10**, 733) angeführt worden sind. Das totale Volumen des Systems soll als einzige Variable q_1 (in der dortigen Bezeichnungsweise) gelten; dasselbe hat den Wert

$$V + MW, \qquad (1)$$

[1] Rozprawy Wydz. Mat. Przyr. Akademii Um. w Krakowie, **24**, 313.

falls mit V das totale Volumen der Lösung, mit W das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels bezeichnet wird. Alsdann ist p als der entsprechende Faktor P_i zu betrachten. Zu unabhängigen Variabelen wählen wir:

$$p, \ t, \ m, \ m'; \tag{2}$$

die Temperaturen $t^{(s)}$ reduzieren sich auf t. Unter solchen Verhältnissen ist es natürlich am vorteilhaftesten für die damalige Summe $\delta\Pi$ die Form (26) zu wählen; und dann stellt Gleichung (44) daselbst die allgemeine Bedingung der Umkehrbarkeit aller Vorgänge vor. Dementsprechend wollen wir mit Ψ das isothermisch-isodynamische Potential des gesamten Systems, mit S die totale Entropie der Lösung, mit Σ die spezifische Entropie des reinen Lösungsmittels bezeichnen und die allgemeine Gleichung aufstellen:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial p_j} + (S + M\Sigma)\frac{\partial t}{\partial p_j} - (V + MW)\frac{\partial p}{\partial p_j} = 0. \tag{3}$$

Hierin bedeutet p_j irgend eine unter den Variabelen (2).

Aus der allgemeinen Gleichung (3) ergeben sich somit folgende:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial p} = V + MW; \tag{4}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -(S + M\Sigma); \tag{5}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial m} = 0; \tag{6}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial m'} = 0. \tag{7}$$

Betrachten wir nun das Potential Ψ des gesamten Systems. Zunächst setzen wir

$$\Psi = \Phi + M\psi(p, t), \tag{8}$$

indem wir mit Φ das totale Potential der Lösung, und mit $\psi(p, t)$ das spezifische, für die Masseneinheit berechnete isothermisch-isodynamische Potential des reinen Lösungsmittels (in dem Zustande, in welchem es gerade vorhanden ist) bezeichnen. Ferner setzen wir für die Konzentration der Lösung die Bezeichnung fest

$$h = \frac{m'}{m} \tag{9}$$

und nehmen an, dass sich Φ als homogene Funktion ersten Grades in Bezug auf m und m' darstellen lässt. Daher ist

$$\Phi = m\varphi\,(h, p, t) + m'\,\varphi'\,(h, p, t), \text{ worin} \tag{10}$$

$$\varphi\,(h, p, t) = \frac{\partial \Phi}{\partial m}; \tag{11}$$

$$\varphi'\,(h, p, t) = \frac{\partial \Phi}{\partial m'}. \tag{12}$$

Wird die Grösse Ψ aus den Gleichungen (8) und (10) berechnet und in (4) und (5) eingesetzt, so kommt

$$m\frac{\partial \varphi}{\partial p} + m'\frac{\partial \varphi'}{\partial p} + M\frac{\partial \psi}{\partial p} = V + MW; \tag{13}$$

$$m\frac{\partial \varphi}{\partial t} + m'\frac{\partial \varphi'}{\partial t} + M\frac{\partial \psi}{\partial t} = -(S + M\Sigma). \tag{14}$$

Nun ist aber $\partial\psi/\partial p = W$ und $\partial\psi/\partial t = -\Sigma$ und deswegen

$$m\frac{\partial \varphi}{\partial p} + m'\frac{\partial \varphi'}{\partial p} = V; \tag{15}$$

$$m\frac{\partial \varphi}{\partial t} + m'\frac{\partial \varphi'}{\partial t} = -S. \tag{16}$$

Das mittlere spezifische Volumen der Lösung v und die mittlere spezifische Entropie derselben s lassen sich endlich mit den Gleichungen

$$V = (m + m')\,v \tag{17}$$

$$S = (m + m')\,s \tag{18}$$

einführen, wodurch die Beziehungen

$$\frac{\partial \varphi}{\partial p} = v - h(1+h)\frac{\partial v}{\partial h}; \tag{19}$$

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial p} = v + (1+h)\frac{\partial v}{\partial h} \tag{20}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -s + h(1+h)\frac{\partial s}{\partial h}; \tag{21}$$

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial t} = -s - (1+h)\frac{\partial s}{\partial h} \tag{22}$$

erhalten werden.

Aus Gleichung (6) folgt als Bedingung des umkehrbaren Übertrittes des Lösungsmittels zwischen Lösung und reiner Substanz die Gleichung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m} - \psi(p, t) = 0, \tag{23}$$

denn $\partial M/\partial m$ ist $= -1$; und daraus

$$\varphi(h, p, t) - \psi(p, t) = 0. \tag{24}$$

Durch eine Beziehung zwischen den Variabelen kann die Gleichung (7) nicht befriedigt werden. Dies war aus den gemachten Annahmen im voraus ersichtlich. Wir finden einfach unsere Voraussetzung, die Masse des gelösten Körpers müsse in der Lösung konstant bleiben, wieder.

Wegen einer späteren Anwendung obiger Theoreme auf den Fall des osmotischen Gleichgewichtes wollen wir den angeführten Beweis etwas verallgemeinern, indem wir jetzt annehmen wollen, dass das reine Lösungsmittel dem Drucke p_0, die Lösung dagegen dem Drucke p_1 ausgesetzt ist. In diesem Falle werden zwei Variabelen q_i, und zwar

$$q_0 = MW; \; q_1 = V \tag{25}$$

gewählt werden müssen, und die entsprechenden Faktoren P_i werden sein:

$$P_0 = p_0; \; P_1 = p_1. \tag{26}$$

Unsere allgemeine Gleichung hat daher die Gestalt

$$\frac{\partial \Psi}{\partial p_j} + (S + M\Sigma)\frac{\partial t}{\partial p_j} - MW\frac{\partial p_0}{\partial p_j} - V\frac{\partial p_1}{\partial p_j} = 0 \tag{27}$$

und hierin bedeutet p_j

$$p_0, p_1, t, m \text{ oder endlich } m'. \tag{28}$$

Anstatt der früheren Gleichung (8) wird

$$\Psi = \Phi(h, p_1, t) + M\psi(p_0, t) \tag{29}$$

werden; und setzen wir z. B. $p_j = p_0$, so kommt aus (27), da Φ von p_0 unabhängig ist,

$$M\frac{\partial \psi}{\partial p_0} = MW; \tag{30}$$

ebenso folgt für $p_j = p_1$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_1} = V; \tag{31}$$

kurz, es ergeben sich die früheren Gleichungen, wobei ψ, W und Σ nur von p_0 und t, und φ, φ', V und v, S und s von h, p_1 und t abhängig erscheinen. Die Gleichung (24) hat die Gestalt

$$\varphi(h, p_1, t) - \psi(p_0, t) = 0. \tag{32}$$

§ 2. Bekanntlich können auch gasförmige und sogar auch feste Körper jene Auflösungswirkung üben, welche am stärksten in den tropfbaren Flüssigkeiten auftritt; und deshalb darf der Begriff einer Lösung auf beliebige Aggregatszustände ausgedehnt werden. Indessen sollen die folgenden Betrachtungen nur für den gewöhnlichen und auch wichtigsten Fall einer tropfbar flüssigen Lösung entwickelt werden. Mit $\zeta(p, t)$ sei das isothermisch-isodynamische Potential für die Masseneinheit des

reinen flüssigen Lösungsmittels bezeichnet. Ferner sei folgende Funktion gebildet

$$f(h, p, t) = \zeta(p, t) - \varphi(h, p, t), \tag{33}$$

worin φ die für das Lösungsmittel in der Lösung gebildete Funktion (11) bedeutet. Unsere Untersuchung wird hauptsächlich darauf gerichtet sein, die Eigenschaften der Funktion f kennen zu lernen. Zunächst stellen wir uns die Aufgabe, den Wert derselben auf verschiedenem Wege zu berechnen.

§ 3. Es befinde sich die betrachtete Lösung mit dem Dampfe des reinen Lösungsmittels im Gleichgewicht. Mit W, Σ und $\vartheta\ (p, t)$ sei das Volumen, die Entropie und das isothermisch-isodynamische Potential für die Masseneinheit des dampfförmigen Lösungsmittels bezeichnet; mit w, σ und (wie gesagt) mit $\zeta\ (p, t)$ die gleichen Grössen für die Masseneinheit des flüssigen reinen Lösungsmittels. Die Bedingung des Gleichgewichtes ist in Gleichung (24) gegeben; sie soll umgeformt werden, indem $\varphi\ (h, p, t)$ aus (33) entnommen, und die allgemeine Funktion $\psi\ (p, t)$ mit der speziell sich auf Dampfzustand beziehenden $\vartheta\ (p, t)$ ersetzt wird. Es kommt

$$\zeta\ (p, t) - f\ (h, p, t) = \vartheta\ (p, t). \tag{34}$$

Einem jeden Konzentrationsgrade h wird hiernach eine besondere Dampfspannungskurve entsprechen. Für das reine Lösungsmittel werden wir die Dampfspannungskurve

$$\zeta\ (p, t) = \vartheta\ (p, t) \tag{35}$$

finden, und wir wollen die Kurven (34) mit jener Grenzkurve in der Folge vergleichen. Inzwischen sei bemerkt, dass in der Gleichung (34) die Funktion f die einzige ist, die von den Eigenschaften des gelösten Körpers abhängt.

Nur weniges ist bis auf den heutigen Tag über den gesamten Verlauf der Kurven (34) bekannt. Meistenteils hat man sich, in experimenteller Hinsicht, darauf beschränkt, gewisse Punkte jener Kurven mit den entsprechenden Punkten der Normalkurve (35) zu vergleichen. Aus diesem Grunde wäre es inzwischen noch zwecklos, allgemeine Eigenschaften jener Kurven zu entwickeln, und wir wollen uns in dieser Beziehung auf nur eine Bemerkung beschränken. Aus der Gleichung

$$\varphi\ (h, p, t) - \vartheta\ (p, t) = 0 \tag{36}$$

folgt, für konstante Konzentration, mit Rücksicht auf (19) und (21)

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_h = \frac{\Sigma - s + h(1+h)\frac{\partial s}{\partial h}}{W - v + h(1+h)\frac{\partial v}{\partial h}}. \tag{37}$$

Mit U und u sei die innere Energie für die Masseneinheit des reinen dampfförmigen Lösungsmittels, resp. der Lösung bezeichnet, so dass $(m + m')u$ die totale innere Energie der Lösung repräsentiert. Dann ist U eine von p und t, u eine von h, p und t abhängige Funktion. Eine unendlich kleine Menge $\delta M = -\delta m$ des Lösungsmittels werde in umkehrbarer Weise aus der Lösung verdampft, wobei Druck und Temperatur konstant bleiben. Dieser Vorgang muss von der Aufnahme der Wärmemenge

$$\left\{U - u + h(1+h)\frac{\partial u}{\partial h} + p\left[W - v + h(1+h)\frac{\partial v}{\partial h}\right]\right\}\delta M \quad (38)$$

von aussen begleitet werden; und wird dieselbe mit $E\,\delta M$ bezeichnet, so ist E die Verdampfungswärme der Lösung. Nun ist

$$\vartheta(p, t) = U + pW - t\Sigma; \quad (39)$$

$$\varphi(h,p,t) = u - h(1+h)\frac{\partial u}{\partial h} + p\left[v - h(1+h)\frac{\partial v}{\partial h}\right] - t\left[s - h(1+h)\frac{\partial s}{\partial h}\right] \quad (40)$$

und aus den Gleichungen (36), (39) und (40) wird erhalten

$$E = t\left[\Sigma - s + h(1+h)\frac{\partial s}{\partial h}\right], \quad (41)$$

wodurch (37) die Form annimmt

$$t\left(\frac{dp}{dt}\right)_h = \frac{E}{W - v + h(1+h)\frac{\partial v}{\partial h}}; \quad (42)$$

in derselben erkennen wir leicht die Verallgemeinerung der Clapeyronschen Gleichung.

Um uns an die Grenzen der vorliegenden Versuche zu halten, wollen wir einzelne Punkte der Dampfspannungskurve für das reine Lösungsmittel mit entsprechenden Punkten der nächstliegenden Kurven, die für verdünnte Lösungen gelten, vergleichen. Erstens wollen wir zwei derartige Punkte vergleichen, die auf einer der Temperaturen-Axe parallelen Geraden sich befinden. Das reine Lösungsmittel soll sich mit seinem Dampfe bei der Temperatur t_0 und dem Dampfdrucke p_0 im Gleichgewichte befinden; für das Gleichgewicht der Lösung mit demselben Dampfe sei beim gleichen Dampfdrucke p_0 die Temperatur t erforderlich. Damit dies möglich sei, müssen die Gleichungen

$$\zeta(p_0, t_0) = \vartheta(p_0, t_0) \quad (43)$$

$$\zeta(p_0, t) - f(h, p_0, t) = \vartheta(p_0, t) \quad (44)$$

und daher auch

$$f(h, p_0, t) = \{\zeta(p_0, t) - \zeta(p_0, t_0)\} - \{\vartheta(p_0, t) - \vartheta(p_0, t_0)\} \quad (45)$$

erfüllt sein. Wir wollen die Ausdrücke in (45) in Reihen entwickeln und an den Gliedern

$$\zeta(p_0, t) - \zeta(p_0, t_0) = -(t - t_0)\sigma \quad (46)$$

$$\vartheta(p_0, t) - \vartheta(p_0, t_0) = -(t - t_0)\Sigma \quad (47)$$

stehen bleiben; indem wir dies in (45) einsetzen und beachten, dass der Unterschied der Entropien sich durch die Verdampfungswärme q des reinen Lösungsmittels bei t_0 folgendermassen ausdrücken lässt

$$\Sigma - \sigma = \frac{q}{t_0}, \quad (48)$$

finden wir

$$f(h, p_0, t) = (t - t_0)\frac{q}{t_0}. \quad (49)$$

In zweiter Annäherung wäre

$$f(h, p_0, t) = (t - t_0)\frac{q}{t_0}\left\{1 - \tfrac{1}{2}\frac{t - t_0}{t_0}\left(1 - \frac{t_0}{q}\frac{\partial q}{\partial t}\right)\right\}. \quad (50)$$

Auf denselben zwei Kurven wollen wir zweitens zwei Punkte betrachten, die auf einer der Druck-Axe parallelen geraden Linie sich befinden. Es mögen die Dampfdrucke bei derselben Normaltemperatur t_0 für das reine Lösungsmittel p_0 und für die Lösung p betragen. Dann haben wir

$$\zeta(p_0, t_0) = \vartheta(p_0, t_0) \quad \text{und} \quad (51)$$

$$\zeta(p, t_0) - f(h, p, t_0) = \vartheta(p, t_0); \quad \text{somit} \quad (52)$$

$$f(h, p, t_0) = \{\zeta(p, t_0) - \zeta(p_0, t_0)\} - \{\vartheta(p, t_0) - \vartheta(p_0, t_0)\}. \quad (53)$$

Wir setzen, ähnlich wie früher

$$\zeta(p, t_0) - \zeta(p_0, t_0) = (p - p_0)w \quad (54)$$

$$\vartheta(p, t_0) - \vartheta(p_0, t_0) = (p - p_0)W, \quad (55)$$

woraus sich ergiebt

$$f(h, p, t_0) = (p_0 - p)(W - w). \quad (56)$$

In zweiter Annäherung hätte diese Gleichung die Gestalt

$$f(h, p, t_0) = (p_0 - p)(W - w)\left\{1 - \tfrac{1}{2}\frac{p_0 - p}{W - w}\frac{\partial(W - w)}{\partial p}\right\}. \quad (57)$$

Werden die Gleichungen (49) und (56) untereinander verglichen, so kann eine interessante Näherungsformel angegeben werden. Es sollen die Differenzen $(t - t_0)$ und $(p_0 - p)$ sehr klein sein; dann wollen wir den Unterschied zwischen $f(h, p_0, t)$ und $f(h, p, t_0)$ ganz vernachlässigen. Die Berechtigung dazu wird später ersichtlich werden. Wir erhalten

$$(t - t_0)\frac{q}{t_0} = (p_0 - p)(W - w). \quad (58)$$

Nun sind aber die Temperaturen t und t_0 ausserordentlich nahe einander, und deshalb dürfen wir, den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei t mit p_t bezeichnend, die Gleichung

$$(p_t - p_0)(W - w) = (t - t_0)\frac{q}{t_0} \tag{59}$$

aufstellen, woraus sich die Näherungsgleichung

$$p_t - p_0 = p_0 - p \tag{60}$$

ergiebt. Ein Beispiel sei dafür angeführt. Nach Tammanns Angabe[1]) erweist sich für eine Lösung von 5·25 Teilen Borsäure in 100 Teilen Wasser die Dampfdruckverminderung bei 100° gleich 10·1 mm Hg. Beckmann[2]) hat nun andererseits die Siedepunktserhöhung unter normalem Druck für Borsäure in Wasser gemessen; zwar findet sich in dessen Tabelle die Konzentration 0·0525 nicht, doch aus den für 0·0238, für 0·0488, für 0·0742 angegebenen Daten lässt sich für die fragliche Konzentration die Erhöhung $t - t_0$ zu 0·40° ermitteln. Wendet man sich an die Brochschen Tabellen, so findet man, dass bei 100° einem Temperaturintervalle von 0·40° ein Dampfdruckzuwachs von 10·9 mm Hg. entspricht, und diese Zahl stimmt annähernd mit der von Tammann für $(p_0 - p)$ gefundenen überein.

§ 4. Es befinde sich die betrachtete Lösung mit dem festen Lösungsmittel im Gleichgewichte. Auf diesen Fall kann die frühere Betrachtungsweise ohne wesentliche Änderung übertragen werden. Wir wollen hier neue Bezeichnungen annehmen, um den Formeln erforderliche Klarheit zu verleihen. Es sei T_0 der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels beim Drucke P_0; derselbe Punkt sei für die Lösung T bei demselben Drucke. Mit P sei umgekehrt derjenige Druck bezeichnet, dem man die Lösung unterwerfen muss, damit sein Gefrierpunkt $= T_0$ bleibe. Die Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur T_0 sei Q; man beachte, dass diese Grösse nicht genau der früheren Verdampfungswärme q analog sein kann, da sie in entgegengesetzter Richtung berechnet wird. Das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels im festen Zustande heisse Ω.

Wird die Behandlungsweise des vorangegangenen Paragraphen hier angewandt, so kommt

$$f(h, P_0, T) = (T_0 - T)\frac{Q}{T_0}; \tag{61}$$

$$f(h, P, T_0) = (P_0 - P)(\Omega - w). \tag{62}$$

[1]) Tammann, Mémoires de l'Académie de St. Pétersbourg (7) **35**, Nr. 9, S. 69. 1887. [2]) Beckmann, Diese Zeitschr. **6**, 460. 1890

Es lehrt die Erfahrung, dass für sämtliche Lösungsmittel, die uns bekannt sind, die Wärmemengen q und Q positiv ausfallen; und für sämtliche Lösungen sind alle Werte der Funktion f, zu deren Kenntnis wir gelangen können, ebenfalls positiv. Aus den Gleichungen (49), (56), (61) und (62) lässt sich somit das Zeichen der Differenzen $(t - t_0)$, $(p_0 - p)$, $(T_0 - T)$ und $(P_0 - P)$ beurteilen. Wir schliessen, dass der Siedepunkt einer Lösung höher gelegen sein muss, als derjenige des reinen Lösungsmittels unter gleichem Drucke; dass der Gefrierpunkt einer Lösung tiefer liegen muss als derjenige des reinen Lösungsmittels unter gleichem Drucke; dass der Dampfdruck für die Lösung bei gleicher Temperatur stets kleiner als für das Lösungsmittel ist, während der Gefrierdruck kleiner oder grösser ausfallen kann, je nachdem das Lösungsmittel im festen Zustande ein grösseres oder kleineres spezifisches Volumen besitzt als im flüssigen. Einen theoretischen Grund könnten wir indessen für die Behauptung nicht anführen, dass die Wärmemengen q und Q, sowie die Funktion f niemals negativ werden können; unsere Gleichungen zeigen die Richtung an, in welcher sich die genannten Differenzen ändern müssten, wenn ein derartiger Fall thatsächlich vorkommen sollte.

Dank den wichtigen Arbeiten Raoults und anderer ist bekanntlich die Bedeutung von Siedepunkts-, Gefrierpunkts- und Dampfdrucksänderungen für die Theorie der Lösungen festgestellt worden. Die Änderungen des Gefrierdruckes scheinen noch nicht, wenigstens nicht für eigentliche Lösungen, Gegenstand einer Untersuchung gewesen zu sein. Nach der Gleichung (62) zu schliessen, dürfte bereits für sehr verdünnte Lösungen eine beträchtliche Differenz $P_0 - P$ erwartet werden. Dieselbe wird in vielen Fällen bereits für 0° die Grösse einer Atmosphäre übersteigen; sodann kann die (wässerige) Lösung bei 0° überhaupt nicht mit Eis im Gleichgewichte verbleiben; oder vielleicht wäre dies unter Anwendung des negativen Druckes $(P_0 - P) - P_0$ erreichbar.

§ 5. In van't Hoffs Theorie spielt der „osmotische Druck“ eine wichtige Rolle. Eine semipermeable Membran sei gegeben, welche für den gelösten Körper undurchdringlich ist, dem Lösungsmittel dagegen freien und (bei geeigneter Druckanordnung) umkehrbaren Übertritt gestattet. Lastet auf der Lösung ein Druck p_1, und auf dem reinen flüssigen Lösungsmittel der geringere Druck p_0, so kann zwischen beiden Gleichgewicht bestehen durch Vermittlung der osmotischen Wand. Der osmotische Druck beträgt

$$\varpi = p_1 - p_0; \tag{63}$$

die Temperatur des Systems sei mit t_0 bezeichnet. Der Gleichung (32) gemäss findet Gleichgewicht unter der Bedingung statt

$$\varphi(h, p_1, t_0) = \zeta(p_1, t_0) - f(h, p_1, t_0) = \zeta(p_0, t_0), \tag{64}$$

woraus sich ergiebt

$$f(h, p_1, t_0) = \zeta(p_1, t_0) - \zeta(p_0, t_0) \tag{65}$$

$$= (p_1 - p_0) \frac{\partial \zeta}{\partial p} + \tfrac{1}{2}(p_1 - p_0)^2 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial p^2} + \cdots \tag{66}$$

Bezeichnen wir wie früher das spezifische Volumen des reinen flüssigen Lösungsmittels mit w, so können wir somit in erster Annäherung

$$f(h, p_1, t_0) = \varpi w \tag{67}$$

setzen, während die genauere Gleichung lauten würde:

$$f(h, p_1, t_0) = \varpi w \left\{ 1 + \tfrac{1}{2} \frac{\varpi}{w} \frac{\partial w}{\partial p} \right\}. \tag{68}$$

Für die meisten Anwendungen wird die einfachere Gleichung genügen. Diese Gleichung (67) könnte bereits das besondere Gewicht rechtfertigen, das wir bei den vorliegenden Betrachtungen auf das Studium der Funktion f legen. Aus derselben folgt, dass diese Funktion und der osmotische Druck in genau derselben Weise von der Konzentration abhängig sind, da sie bei konstantem Druck und konstanter Temperatur einander proportional bleiben. Vom Drucke und von der Temperatur werden beide Grössen nicht genau in derselben Weise abhängig sein, doch auch hier bleibt ihre Proportionalität angenähert gewahrt, so lange wir von der kritischen Temperatur des Lösungsmittels entfernt sind.

§ 6. In der Folge werden wir uns vorwiegend mit der Frage beschäftigen, welche Gestalt das Gesetz besitzt, das die Abhängigkeit der Funktion f von den Variabelen h, p und t regelt. Wir glauben, dass dieses Gesetz weder aus thermodynamischen Prinzipien, noch aus irgend anderen bis jetzt bekannten allgemeinen Grundsätzen abgeleitet werden kann, vielmehr aus der Erfahrung zu entnehmen ist. Der reinen Thermodynamik ist jenes Problem ebenso fremd, wie das Problem der allgemeinen, exakten Zustandsgleichung einheitlicher Körper, als dessen Fortsetzung im Gebiete der Lösungen es angesehen werden muss.

Dementsprechend werden wir uns darauf beschränken, die von der Erfahrung gegebene, auf das vorgelegte Problem bezügliche Antwort theoretisch zu formulieren zu suchen.

§ 7. Der osmotische Druck scheint, so viel bekannt, von den Absolutwerten von p_0 und p_1 unabhängig zu sein. Versuchen wir daher

die Voraussetzung einzuführen, dass die Funktion f den Druck p gar nicht enthält. Übrigens wollen wir dabei die Gleichung (62), die ja keine praktische Anwendung gegenwärtig finden kann, bei Seite lassen. Wir haben

$$f(h, t) = (t - t_0) \frac{q}{t_0}; \tag{69}$$

$$f(h, t_0) = (p_0 - p)(W - w); \tag{70}$$

$$f(h, T) = (T_0 - T) \frac{Q}{T_0}; \tag{71}$$

$$f(h, t_0) = \varpi w. \tag{72}$$

In der letzten Gleichung bedeutet ϖ den osmotischen Druck für jede beliebige Temperatur t_0. Diese letztere kann mit der Temperatur t in der Gleichung (69), oder mit derjenigen t_0 in (70), oder endlich mit T in (71) identisch sein; dann wird sich eine Beziehung zwischen osmotischem Drucke und Siedepunktserhöhung, resp. Dampfdruckverminderung oder Gefrierpunktserniedrigung in ein und derselben Lösung ergeben. Untersuchen wir den Dampfdruck bei tiefen Temperaturen, oder lassen wir die Lösung unter vermindertem Drucke sieden, so können wir t_0 in Gleichung (70) oder t in Gleichung (69) bis auf T herabsinken lassen, wobei sich dann aus unseren Gleichungen ein Zusammenhang zwischen $(p_0 - p)$ oder $(t - t_0)$ und $(T_0 - T)$ für dieselbe Lösung ableiten lässt. Werden die Werte der Funktion f für t und t_0 als nahezu identisch genommen, so folgt die aus § 3 bekannte Näherungsgleichung. Weitere Beziehungen werden endlich sich nach obigen Gleichungen aufstellen lassen, sobald wir die Abhängigkeit der Funktion f von der Temperatur wenigstens in erster Annäherung erkennen werden. Schon hier sei mitgeteilt, dass in erster Annäherung jene Abhängigkeit sich auf direkte Proportionalität reduziert. In dieser Weise lässt sich eine Menge von Beziehungen aus den Gleichungen (69) bis (72) gewinnen, die wir nicht einzeln aufzustellen brauchen. Überall in denselben bezeichnen Q, q, W und w Grössen, die einzig durch das Lösungsmittel bestimmt werden und von der Natur des gelösten Körpers vollkommen unabhängig sind.

Eine interessante Beziehung, die sich dabei ergiebt, ist folgende:

$$\varpi w = (p_0 - p)(W - w). \tag{73}$$

Nun ist aber bei der Herleitung dieser Gleichung die Temperatur t_0 in (72) mit t_0 in (70) identifiziert worden; es ist also vorausgesetzt worden, dass beim osmotischen Gleichgewichte auf das reine Lösungsmittel der Druck p_0 wirkt, der normale Druck des gesättigten Dampfes, wel-

cher der herrschenden Temperatur t_0 entspricht. Das Lösungsmittel sei z. B. Wasser; dann ist bei 0° der Faktor $(W - w)$ etwa 210000 mal, bei 100° noch 1648 mal grösser als der Faktor w, und unsere Gleichung verlangt, dass der osmotische Druck in demselben Verhältnis zur Dampfdruckverminderung stehe. Wesentlich anders gestalten sich diese Verhältnisse in der Nähe des kritischen Punktes (etwa 365° für Wasser); dort nimmt bekanntlich $(W - w)$ schnell ab und nähert sich der Null.

Die Gleichung (73) lässt sich schreiben

$$(p_1 - p)\, w = (p_0 - p)\, W. \tag{74}$$

Eine etwas genauere Form finden wir folgendermassen. Wir bezeichnen wie oben das spezifische Potential des Lösungsmittels mit ζ resp. mit ϑ, je nachdem es als Dampf resp. als tropfbare Flüssigkeit auftritt. Es gelten daher die drei Bedingungen: für das osmotische Gleichgewicht:

$$\varphi\,(h, p_1, t_0) = \zeta\,(p_0, t_0); \tag{75}$$

für das Gleichgewicht der Lösung mit dem Dampfe:

$$\varphi\,(h, p, t_0) = \vartheta\,(p, t_0); \tag{76}$$

und für das Gleichgewicht des Lösungsmittels mit dem Dampfe:

$$\zeta\,(p_0, t_0) = \vartheta\,(p_0, t_0). \tag{77}$$

Daraus folgt

$$\varphi\,(h, p_1, t_0) - \varphi\,(h, p, t_0) = \vartheta\,(p_0, t_0) - \vartheta\,(p, t_0). \tag{78}$$

Nun ist

$$\varphi\,(h, p_1, t_0) - \varphi\,(h, p, t_0) = (p_1 - p)\frac{\partial \varphi}{\partial p} \tag{79}$$

$$= (p_1 - p)\left\{v - h(1+h)\frac{\partial v}{\partial h}\right\}. \tag{80}$$

Andererseits ist ebenfalls

$$\vartheta\,(p_0, t_0) - \vartheta\,(p, t_0) = (p_0 - p)\, W, \tag{81}$$

und daher liefert die Gleichung (78) folgende

$$(p_1 - p)\left\{v - h(1+h)\frac{\partial v}{\partial h}\right\} = (p_0 - p)\, W, \tag{82}$$

eine exaktere Form der Gleichung (74).

§ 8. In einer anderen Beziehung führt die Annahme, dass

$$f = \zeta\,(p, t) - \varphi\,(h, p, t) \tag{83}$$

die Variabele p nicht enthalte, zu ungenügend genauen Resultaten. In der That folgt ja aus derselben, dass

$$\frac{\partial \zeta}{\partial p} - \frac{\partial \varphi}{\partial p} = 0 \tag{84}$$

ist, woher

$$w - v + h(1+h)\frac{\partial v}{\partial h} = 0; \tag{85}$$

daraus folgt

$$w - v = \frac{ch}{1+h}, \tag{86}$$

wo c eine bei konstantem Drucke und konstanter Temperatur konstante Grösse bezeichnet. Wir wollen das Zeichen k statt des Bruches $h/(1+h)$ einführen; k hat somit die Bedeutung des Verhältnisses: Masse des gelösten Körpers / Masse der Lösung. Augenscheinlich ist die Gleichung (86) viel zu einfach, um die Abhängigkeit zwischen spezifischem Gewicht und Konzentration in Lösung darzustellen. Danach würde jede Masseneinheit des gelösten Körpers, von dem Lösungsmittel und dem übrigen Teile des gelösten unabhängig, ihr eigenes Volum in der Lösung einnehmen.

Für Zuckerlösungen in Wasser gilt indessen diese Gleichung mit bemerkenswerter Annäherung. Aus den von Balling bei 17·5° ausgeführten, von Brix berechneten[1]) Bestimmungen des spezifischen Gewichtes von wässerigen Zuckerlösungen sind folgende Werte des Verhältnisses c/w berechnet worden; w hat hier die Bedeutung des Volumens von 1 g Wasser bei 17·5°.

$100k$	c/w	$100k$	c/w
1	0·38650	6	0·38632
2	0·38649	10	0·38591
3	0·38646	15	0·38524
4	0·38643	20	0·38443
5	0·38639	25	0·38359

Für Chlornatrium, in Wasser gelöst, findet man dagegen:

$100k$	c	$100k$	c
1	0·804	5	0·716
2	0·759	10	0·692
3	0·737	15	0·674.

§ 9. Die Verdünnungswärme L soll für die betrachtete Lösung berechnet werden.

Wir führen der Lösung in umkehrbarer Weise die Menge δm des Lösungsmittels zu, während Temperatur und Druck konstant bleiben. Die Wärmemenge, die hierbei von aussen aufgenommen wird, soll $L\delta m$ betragen. Bezeichnet man die innere Energie und die Entropie für die Masseneinheit des reinen flüssigen Lösungsmittels mit u_0 und s_0, so lässt sich leicht L in folgender Weise berechnen:

[1]) Physikalisch-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, S. 152. 1883.

$$L = u - h(1+h)\frac{\partial u}{\partial h} - u_0 + p\left[v - h(1+h)\frac{\partial v}{\partial h} - w\right] \tag{87}$$

$$= \varphi(h,p,t) - \zeta(p,t) + t\left[s - h(1+h)\frac{\partial s}{\partial h} - s_0\right] \tag{88}$$

$$= \varphi(h,p,t) - \zeta(p,t) - t\frac{\partial}{\partial t}[\varphi(h,p,t) - \zeta(p,t)] \tag{89}$$

$$= -f(h,p,t) + t\frac{\partial}{\partial t}f(h,p,t) \tag{90}$$

Für eine Lösung, die insoweit verdünnt ist, dass ihre Verdünnungswärme vernachlässigt werden kann, muss mithin die Funktion f der absoluten Temperatur proportional sein. In diesem Falle ist also

$$f = tF(p, h) \tag{91}$$

oder auch

$$f = tF(h), \tag{92}$$

falls die Annahme des § 7 zugezogen wird. Das gleiche wird natürlich von den Ausdrücken gelten, welche wir in §§ 3—5 und in § 7 mit der Funktion f in Zusammenhang gebracht haben; beispielsweise wird ϖw der absoluten Temperatur proportional erscheinen. Insofern also das spezifische Volumen des Lösungsmittels sich mit der Temperatur nur langsam verändert, kann der osmotische Druck der absoluten Temperatur proportional in äusserst verdünnten Lösungen gesetzt werden. Bekanntlich ist von van't Hoff derselbe Satz aufgestellt worden, jedoch ohne die auf das Volumen w bezügliche Beschränkung. Ist z. B. eine wässerige Lösung gegeben, so soll für dieselbe, laut unserem Satze, das Produkt ϖw von 0° bis 100° im Verhältnisse $273:373 = 1:1{\cdot}366$ zunehmen, während w gleichzeitig im Verhältnisse $1:1{\cdot}043$ wächst. In den bisherigen Grenzen der osmotischen Versuche hat somit der Unterschied zwischen der obigen und der ursprünglichen Fassung des van't Hoffschen Satzes keine praktische Bedeutung; anders wäre es, wenn es möglich werden sollte, den osmotischen Druck für Temperaturen zu bestimmen, die nicht mehr sehr weit vom kritischen Punkte des Lösungsmittels abstehen.

§ 10. Wir wollen jetzt isothermische Werte der Funktion f für verschiedene Konzentrationen auszurechnen suchen, und zwar werden wir für diese Berechnung möglichst verschiedene Wege in Anwendung bringen; in dieser Weise werden wir gleichzeitig die in § 7 erwähnten Beziehungen der Prüfung unterwerfen, sowie die Natur des Zusammenhanges erkennen, der zwischen der Funktion f und der Konzentration

existiert. In diesen Rechnungen werden die Differenzen $(p_0 - p)$, $(t - t_0)$, $(T_0 - T)$ auf kleine Werte beschränkt bleiben, so dass wir die Unabhängigkeit der Funktion f vom Drucke, sowie deren Proportionalität zur absoluten Temperatur voraussetzen dürfen. Dadurch gewinnen wir die Möglichkeit von den Werten $f(h, t)$ und $f(h, T)$, die immer höheren Temperaturen t oder immer tieferen Temperaturen T (je grösser die Konzentration) entsprechen, zu isothermischen Werten $f(h, t_0)$ und $f(h, T_0)$ überzugehen. Aus unseren Tabellen wird ersichtlich sein, wie gering die fraglichen Korrektionen ausfallen.

Die Annahme der Proportionalität zwischen f und t gestattet von der Gleichung

$$f(h, t) = (t - t_0)\frac{q}{t_0} \tag{93}$$

zur neuen

$$f(h, t_0) = (t - t_0)\frac{q}{t} \tag{94}$$

überzugehen; und in derselben Weise folgt aus (71)

$$f(h, T_0) = (T_0 - T)\frac{Q}{T}. \tag{95}$$

Bestimmungen der Dampfdruckverminderung sowie des osmotischen Druckes ergeben isothermische Werte von f, ohne einer Korrektion zu bedürfen.

Zunächst wollen wir Lösungen von Rohrzucker in Wasser betrachten, da für dieselben die ausführlichsten und vielseitigsten Versuche vorliegen. So sind von Pfeffer[1]) Messungen des osmotischen Druckes ausgeführt worden. In der folgenden Tabelle sind die Werte zusammengestellt, die von Pfeffer an verschiedenen Stellen als osmotischer Druck einer einprozentigen Lösung angeführt werden. Diese Werte sind bei Temperaturen gefunden, die zwischen 6·8° und 36·0° schwanken; daher sind überall die Quotienten $\varpi w/t$ berechnet worden, um das van't Hoffsche Gesetz beurteilen zu können. In besonderen Abteilungen der Tabelle sind Werte eingetragen, die mit verschiedenen Membranen erhalten sind.

Tabelle I.

Temperatur		w	ϖ	ϖw	$\left(\frac{\varpi w}{t}\right)$
13·6°	286·6 (abs.)	1·00065 cm³/gm	53·2 cm Hg.	53·24	0·1858
13·7°	286·7	1·00066	53·8	53·84	0·1877
14·6°	287·6	1·00079	53·5	53·54	0·1862

[1]) Osmotische Untersuchungen, Studien zur Zellmechanik v. Dr. W. Pfeffer. Leipzig 1877. S. 110, 113—114, 111.

Temperatur		w	ϖ	ϖw	$\left(\frac{\varpi w}{t}\right)$
13·5°	286·5 (abs.)	1·00064 cm³/gm	51·1 cm Hg.	51·13	0·1785
14·8°	287·8	1·00082	50·9	50·94	0·1770
32·0°	305·0	1·00486	54·4	54·66	0·1792
6·8°	279·8	1·00006	50·5	50·50	0·1805
13·2°	286·2	1·00060	52·1	52·13	0·1821
13·8°	286·8	1·00068	52·2	52·24	0·1821
14·2°	287·2	1·00073	53·1	53·14	0·1850
22·0°	295·0	1·00216	54·8	54·92	0·1862
15·1°	288·1	1·00086	52.0	52·04	0·1806
15·9°	288·9	1·00098	52·1	52·15	0·1805
36·0°	309·0	1·00621	56·7	57·05	0·1846
15·2°	288·2	1·00088	52·6	52·65	0·1827
16·6°	289·6	1·00111	52·7	52·76	0·1822

Aus diesen Zahlen kann die Zuverlässigkeit osmotischer Daten beurteilt werden.

In der folgenden Tabelle ist die osmotische Isotherme für die Temperatur 14° berechnet. Dabei sind nur die drei ersten Zahlen der obigen Tabelle benutzt worden, und daraus der Mittelwert für die Konzentration $h = 0{\cdot}01$ genommen, und zwar aus dem Grunde, dass diese Zahlen mit derselben Membran erhalten worden sind, auf die sich die folgenden Angaben für höhere Konzentrationen beziehen. Die Produkte ϖw sind mit $287/t$ multipliziert worden, um isothermische, für 14° geltende Werte zu gewinnen; endlich sind diese letzteren in den Einheiten

$$1\,\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2} = \frac{\text{Erg}}{\text{Gramm}}$$

ausgedrückt worden; dieselben wollen wir für f stets in Anwendung bringen.

Tabelle II.

h	Temperatur		w	ϖ	ϖw	$\left(\frac{287\,\varpi w}{t}\right)$	$\left(\frac{287\,\varpi w}{t}\right)$
0·01	14·0°	287 (abs.)	1·00070 $\frac{\text{cm}^3}{\text{gm}}$	53·5 $\frac{\text{cm}}{\text{Hg.}}$	53·55	53·55	0·0714·10⁷ $\frac{\text{erg}}{\text{gm}}$
0·02	14·0°	287·0	1·00070	101·6	101·7	101·7	0·1356
0·0274	13·5°	286·5	1·00064	151·8	151·9	152·2	0·2029
0·04	13·8°	286·8	1·00068	208·2	208·3	208·5	0·2780
0·06	14·7°	287·7	1·00080	307·5	307·7	307·0	0·4094

In der letzten Spalte haben wir somit eine auf 14° bezügliche Isotherme. Eine ähnliche Isotherme kann für 0° aus den Beobachtungen berechnet

werden, die Raoult[1]) über den Gefrierpunkt wässeriger Rohrzuckerlösungen mitgeteilt hat. In der Tabelle III folgen zunächst die Ergebnisse Raoults, ferner die auf die veränderlichen Temperaturen T sich beziehenden f-Werte, die isothermischen für 0° geltenden Werte, sowie endlich die für 14°, die Temperatur der osmotischen Isotherme, berechneten.

Tabelle III.

h	(T_0-T)	$\frac{(T_0-T)Q}{T_0}=f_T$	$\frac{(T_0-T)Q}{T}=f_0$	$\frac{287(T_0-T)Q}{T_0 T}=f_{14}$
0·00683	0·042°	$0·0515.10^7 \frac{erg}{gm}$	$0·0515.10^7 \frac{erg}{gm}$	$0·0542.10^7 \frac{erg}{gm}$
0·01462	0·086°	0·1055	0·1055	0·1109
0·02154	0·128°	0·1570	0·1571	0·1651
0·02848	0·168°	0·2060	0·2061	0·2167
0·04329	0·252°	0·3090	0·3093	0·3252
0·05859	0·340°	0·4170	0·4175	0·4389
0·07297	0·422°	0·5175	0·5183	0·5449
0·11132	0·652°	0·7996	0·8015	0·8426
0·16098	0·956°	1·1724	1·1765	1·2369
0·39040	2·474°	3·0340	3·0617	3·2188

Bei der Berechnung ist angenommen worden:

$$Q = \frac{79·25 \times 4·2436 \times 10^7}{1·0045} = 334·80.10^7 \frac{erg}{gm}.$$

Eine ganz gleiche Tabelle ist aus den von Arrhenius[2]) mitgeteilten Daten abgeleitet.

Tabelle IV.

h	(T_0-T)	$\frac{(T_0-T)Q}{T_0}=f_T$	$\frac{(T_0-T)Q}{T}=f_0$	$\frac{287(T_0-T)Q}{T_0 T}=f_{14}$
0·01537	0·091°	$0·1116.10^7 \frac{erg}{gm}$	$0·1116.10^7 \frac{erg}{gm}$	$0·1174.10^7 \frac{erg}{gm}$
0·03312	0·200°	0·2453	0·2460	0·2580
0·05827	0·337°	0·4133	0·4138	0·4350
0·11548	0·670°	0·8217	0·8237	0·8659
0·18735	1·113°	1·3649	1·3706	1·4409
0·3280	2·057°	2·5226	2·5417	2·6721
0·4288	2·740°	3·3602	3·3943	3·5684

Arrhenius hat nicht unmittelbar die Konzentration h angegeben, sondern die Substanzmenge, die in einem gegebenen Volumen aufgelöst war.

Aus den angeführten Tabellen ist das Verfahren ersichtlich, das wir anwenden, um die Werte, die für f auf verschiedenen Wegen gefunden werden können, untereinander zu vergleichen. In den Versuchs-

[1]) Raoult, Diese Zeitschr. 9, 346. 1892.

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. 2, 495. 1888.

reihen mehrerer Forscher ist es in der Regel unmöglich Daten aufzufinden, die zu denselben Konzentrationen gehörten; und somit scheint die einzig korrekte Methode in der Berechnung von ganzen Kurven zu bestehen, und zwar für jede Experimentenreihe besonders. Darauf werden die erhaltenen Kurven untereinander verglichen. In dieser Weise findet man, dass die Reihen von Raoult und Arrhenius in vorzüglicher Übereinstimmung sich befinden und gute Übereinstimmung mit Pfeffers osmotischer Isotherme aufweisen.

Für wässerige Rohrzuckerlösungen können noch die Versuche von Beckmann[1]) zur Berechnung der für 100° geltenden Isotherme verwendet werden; Beckmann hat nämlich die Siedepunktserhöhung unter normalem Druck gemessen. In der folgenden Tabelle ist die frühere Anordnung beibehalten worden; q ist zu 2260.10^7 erg/gm angenommen.

Tabelle V.

h	$(t - t_0)$	$(t - t_0)q/t_0 = ft$	$(t - t_0)q/t = f_{100}$	$287(t - t_0)q/t_0 t = f_{14}$
0·0486	0·069°	$0·4181.10^7$ erg/gm	$0·4180.10^7$ erg/gm	$0·3216.10^7$ erg/gm
0·0725	0·103°	0·6241	0·6239	0·4801
0·1206	0·169°	1·0240	1·0235	0·7876
0·1675	0·242°	1·4663	1·4653	1·1275
0·2168	0·317°	1·9207	1·9191	1·4766

Denken wir uns die h als Abscissen, die f_{100} oder f_{14} als Ordinaten aufgetragen. Die Beckmannsche Kurve für 14° befindet sich dann etwas unterhalb der Raoult-Arrheniusschen und stimmt mit der osmotischen vollkommen überein. Jedenfalls scheint sich das Temperaturgesetz selbst in den ziemlich weiten Grenzen von 14° bis 100° gut zu bewähren.

Nur eine Angabe über die Dampfdruckverminderung bei Zuckerlösungen habe ich auffinden können, und zwar ist dieselbe in einer Abhandlung Dietericis[2]) gelegentlich enthalten. Für $h = 0·682$ ist $(p_0 - p) = 0·181$ mm Hg. bei 0° gefunden worden. Daraus folgt f_0 zu $5·086.10^7$ erg/gm, ein Wert, der mit den früheren ganz verträglich ist.

Somit bestätigen sich in befriedigendster Weise die thermodynamischen Beziehungen, die oben gefunden worden sind. In den folgenden Paragraphen werden wir noch ferneren derartigen Beispielen begegnen, weswegen hier nur ein ähnlicher Fall erwähnt werden soll. Adie[3]) hat den osmotischen Druck für eine Reihe von Lösungen untersucht, indessen gehört die Mehrzahl der benutzten Salze zu den dios-

[1]) Beckmann, Diese Zeitschr. **6**, 459. 1890.
[2]) Dieterici, Wied. Ann. **42**, 536. 1891.
[3]) Adie, Journal of the Chemical Society of London, Vol. LIX, S. 344. 1891.

mierenden Körpern, wie von van't Hoff[1]) gezeigt worden ist. Am wenigsten scheint Ferrocyankalium zu diosmieren, weshalb es hier gewählt werden soll. Mit den aus Adies Zahlen sich ergebenden f-Werten sind diejenigen verglichen, die aus den van't Hoffschen Gefrierpunktsbeobachtungen[2]) folgen. Ausnahmsweise sind hier die Konzentrationen in einer von der gewöhnlichen abweichenden Weise angegeben, nämlich als Multipla der Quantität: 368·6/160 Gramm pro Liter der Lösung. Diese Quantität soll der Kürze wegen mit ε bezeichnet werden.

Tabelle VI.

(pro l)	ϖ	ϖw (bei 17°)	(pro l)	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T) q / T = f_0$
1 ε gm	0·50 Atm.	0·0507.10⁷ erg/gm	2 ε gm	0·086°	0·1055.10⁷ erg/gm
2	0·95	0·0964	4	0·162°	0·1988
2·5	1·27	0·1289	8	0·30°	0·3683
2·6	1·49	0·1512	16	0·552°	0·6783
3·3	1·68	0·1705			
4	1·92	0·1948			
6	2·57	0·2608			
8	3·44	0·3491			

Zwischen beiden Kurven findet ein geringer Unterschied statt, welcher ein wenig zunehmen müsste bei der Reduktion auf gleiche Temperatur. Indessen ist dieser Unterschied durch die Unsicherheit der Versuche vollkommen erklärbar. Tammanns Beobachtungen über den Dampfdruck von Ferrocyankaliumlösungen im Wasser lassen sich hier nicht verwerten, da sie sich auf viel höhere Konzentrationsgrade beziehen.

§ 11. Aus den Tabellen II—V geht unmittelbar hervor, dass in erster Annäherung zwischen f_0 und h direkte Proportionalität stattfindet. Dies wollen wir prüfen, indem wir überall den Quotienten f_0/h untersuchen.

Tabelle VII.

1. Aus Pfeffers osmotischen Beobachtungen. (Tabelle II.)

Für 14° gültig.

h	$10^{-7} f_{14}/h$
0·01	7·143
0·02	6·782
0·0274	7·407
0·04	6·950
0·06	6·823

[1]) van't Hoff, Diese Zeitschr. 9, 483. 1892.

[2]) van't Hoff, ibidem 484.

2. Aus **Arrhenius'** Gefrierpunktsbeobachtungen. (Tabelle IV.)

h	Für 0° gültig. $10^{-7} f_0 / h$
0·01537	7·263
0·03312	7·411
0·05827	7·101
0·11548	7·132
0·18735	7·316
0·3280	7·749
0·4288	7·916

3. Idem nach **Raoult.** (Tabelle III.)

h	Für 0° gültig. $10^{-7} f_0 / h$
0·00683	7·542
0·01462	7·216
0·02154	7·291
0·02848	7·237
0·04329	7·146
0·05859	7·126
0·07297	7·105
0·11132	7·200
0·16098	7·309
0·39040	7·843

4. Aus **Beckmanns** Siedepunktsbestimmungen. (Tabelle V.)

h	Für 100° gültig. $10^{-7} f_{100} / h$
0·0486	8·601
0·0725	8·606
0·1206	8·487
0·1675	8·748
0·2168	8·852

Die aus diesen Zahlen sich ergebenden Kurven (und zwar besonders die Kurven (2) und (3)) sind so regelmässig, dass man über das Gesetz des Zusammenhanges zwischen f_0 und h schwerlich im Zweifel sein kann. Bei konstanter Temperatur und wachsender Konzentration nimmt zuerst der Quotient f_0/h ab, und zwar ziemlich stark bei sehr geringen Konzentrationsgraden, später immer langsamer, erreicht ein Minimum, um endlich angenähert proportional einem Linearausdrucke $a + bh$ (oder etwas langsamer) mit der Konzentration zuzunehmen.

Das **Wüllner**sche Gesetz der Dampfdruckverminderung, das **Blagden-Rüdorff**sche Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung, das **Boyle-van't Hoff**sche Gesetz des osmotischen Druckes, — lassen sich in dem Satze zusammenfassen, dass sich die Funktion f_0 mit der Konzentration proportional ändert. An die Stelle dieses Satzes muss nun, wie wir

glauben, der eben mitgeteilte treten. Ja hierin könnte man, vom van't Hoffschen Standpunkte aus, einen neuen Beweis für die Analogie erblicken, die zwischen den Eigenschaften gelöster und gasförmiger Körper angenommen werden darf. Ersetzen wir nämlich f_0 durch ϖw und h durch m' / m, so folgt

$$\frac{f_0}{h} = \frac{\varpi w}{\frac{m'}{m}} = \varpi \frac{m w}{m'}, \tag{96}$$

nun bedeutet aber mw/m' dasjenige Volumen des Lösungsmittels, in welchem sich die Masseneinheit des gelösten Körpers löst, woraus folgt, dass man den Quotienten f_0/h dem bei der Betrachtung gasförmiger Körper so oft gebrauchten Ausdrucke pv (Druck mal spezifisches Volumen) an die Seite stellen darf. Seit Cailletets, Andrews' und Amagats klassischen Untersuchungen ist aber bekannt, dass bei konstanter Temperatur pv zuerst mit zunehmender Dichte abnimmt, ein Minimum erreicht und dann in stetiger Weise wächst, genau wie unsere Grösse f_0/h mit zunehmender Konzentration. Nach dem Verhalten der Zuckerlösungen zu urteilen (weitere sichere Beispiele konnten nicht aufgefunden werden) reicht diese Analogie noch weiter: in beiden Fällen verschiebt sich das Minimum nach den grösseren Verdichtungen (Dichten, Konzentrationen) hin, wenn die Temperatur steigt. So ist es z. B. für Zuckerlösungen bei 0° in der Nähe von $h = 0{\cdot}08$, dagegen bei 100° in der Nähe von $h = 0{\cdot}12$ gelegen.

Um die Analogie mit voller Strenge durchzuführen, hätte man statt des Quotienten f_0/h den Ausdruck

$$\varpi \frac{(m + m')\, v}{m'} \tag{96a}$$

zu betrachten; bei geringer Konzentration unterscheidet sich diese Grösse kaum von der früheren (96), bei grösseren würde sie schnellere Zunahme aufweisen. Mit der weiteren Entwicklung des vorliegenden Problems dürfte dieser Umstand an Bedeutung gewinnen; gegenwärtig jedoch ist unsere Kenntnis der fraglichen Eigenschaften von Lösungen noch ziemlich dürftig und unsicher.

§ 12. Sind wir im Stande über die Abhängigkeit der Funktion f_0 von der Konzentration etwas theoretisches auszusagen? Das Boylesche Gesetz wird von van't Hoff empirisch angewendet[1]), indem einige wenige Ergebnisse von Pfeffer und de Vries angeführt und gewisse

[1]) van't Hoff, Diese Zeitschr. 1, 483. 1887.

ganz allgemein gehaltene Betrachtungen über die Natur des osmotischen Druckes entwickelt werden. Dagegen ist von Planck[1]) eine eingehende, sehr bemerkenswerte Theorie gegeben worden, die jedoch mit Unrecht für einen thermodynamischen Beweis der Ergebnisse derselben gehalten werden würde. Unter anderen wird von Planck vorausgesetzt, dass gewisse Glieder in dem Ausdrucke für die Entropie einer Lösung ihre Form in Bezug auf die Konzentration nicht ändern würden, falls Temperatur und Druck sich derartig ändern sollten, dass sich die gesamte Lösung in die Form eines gasförmigen Gemenges überführen liesse. Dieser Satz dürfte wohl kaum als evident hingestellt werden; wir möchten ihn durch folgende Hypothese ersetzen: die Analogie zwischen verdünnten Lösungen und Gasen hat darin ihren Grund, dass die Funktion φ (für das Lösungsmittel in der Lösung, vgl. § 1) und das entsprechende Potential eines Gases in einem Gasgemenge — von der Zusammensetzung der Lösung, resp. des Gemenges, in derselben Weise abhängig sind. Daraus lässt sich eine Modifikation der Planckschen Theorie in folgender Weise gewinnen.

Ein Gas, welches mit anderen Gaskörpern gemengt ist, soll die Masse m_i, das Molekulargewicht μ_i und die relative Zahl n_i von Molekülen besitzen. Mit t sei die Temperatur, mit p der Gesamtdruck, mit V das Gesamtvolumen der Mischung bezeichnet, und R sei die Gaskonstante. Das totale isothermisch-isodynamische Potential der Mischung Φ hat bekanntlich den Wert

$$\Phi = \Sigma_{(i)} \Phi_i, \tag{97}$$

wenn Φ_i die Bedeutung hat

$$\Phi_i = m_i \left\{ \xi_i(t) - \frac{Rt}{\mu_i} \log \frac{V}{m_i} \right\} = m_i \left\{ \xi_i(t) - \frac{Rt}{\mu_i} \log \frac{Rt \Sigma n_i}{p n_i \mu_i} \right\}; \tag{98}$$

mit $\xi_i(t)$ ist eine Funktion der Temperatur bezeichnet, die unbestimmt bleiben kann. Es bedeute $\eta_i(p, t)$ eine ebensolche unbekannte Funktion des Druckes und der Temperatur, dann können wir

$$\Phi_i = m_i \left\{ \eta_i(p, t) - \frac{Rt}{\mu_i} \log \left(\frac{\Sigma n_i}{n_i} \right) \right\} \tag{99}$$

setzen. Berechnen wir die Grösse φ_i, die wir, ähnlich wie früher φ und φ', durch den Ansatz

$$\varphi_i = \frac{\partial \Phi}{\partial m_i} = \frac{\partial \Sigma \Phi_i}{\partial m_i} \tag{100}$$

[1]) Planck, Wied. Ann. **32**, 485. 1887.

definieren. Geben wir dem Buchstaben j die Bedeutung, dass er sämtliche Indices mit alleiniger Ausnahme des einen i bezeichne, so können wir schreiben

$$\varphi_i = \frac{\partial \Phi_i}{\partial m_i} + \sum_{(j)} \frac{\partial \Phi_j}{\partial m_i}. \tag{101}$$

Aus (99) ergiebt sich nun

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial m_i} = \eta_i(p, t) - \frac{Rt}{\mu_i} \log\left(\frac{\Sigma n_i}{n_i}\right) + \frac{Rt}{\mu_i}\left(1 - \frac{n_i}{\Sigma n_i}\right); \tag{102}$$

$$\frac{\partial \Phi_j}{\partial m_i} = -\frac{Rt}{\mu_i} \frac{n_j}{\Sigma n_i}; \quad \text{daher} \tag{103}$$

$$\sum_{(j)} \frac{\partial \Phi_j}{\partial m_i} = -\frac{Rt}{\mu_i} \frac{\Sigma n_i - n_i}{\Sigma n_i} = -\frac{Rt}{\mu_i}\left(1 - \frac{n_i}{\Sigma n_i}\right) \tag{104}$$

und somit findet sich aus (101)

$$\varphi_i = \eta_i(p, t) - \frac{Rt}{\mu_i} \log\left(\frac{\Sigma n_i}{n_i}\right). \tag{105}$$

Die obenerwähnte Hypothese kann jetzt in folgender Weise ausgesprochen werden: Die für das Lösungsmittel einer Lösung zu bildende Funktion φ kann eine unbekannte, von Druck und Temperatur abhängige Funktion $\zeta_i(p,t)$ enthalten, die von der obigen $\eta_i(p,t)$ völlig verschieden sein mag: die Zahl n_i und die übrigen n_j kann sie dagegen nur in der Form eines Gliedes

$$-\frac{Rt}{\mu_i} \log\left(\frac{\Sigma n_i}{n_i}\right) \tag{106}$$

enthalten. Wird diese Voraussetzung angenommen und die Definitionsgleichung

$$f(h, p, t) = \zeta(p, t) - \varphi(h, p, t) \tag{107}$$

zu Hilfe gezogen, so folgt, dass für eine Lösung von nur einem gelösten Körper

$$f(h, p, t) = \frac{Rt}{\mu} \log \frac{n + n'}{n} \tag{108}$$

$$= \frac{Rt}{\mu} \log\left(1 + \frac{\mu h}{\mu'}\right), \tag{109}$$

wo n und n' die Molekülzahlen, μ und μ' die Molekulargewichte für das Lösungsmittel, resp. für den gelösten Körper bezeichnen. Sind mehrere gelöste Körper vorhanden, so ist

$$f(h, p, t) = \frac{Rt}{\mu} \log\left(\frac{\Sigma n_i}{n}\right). \tag{110}$$

Von der Gleichung (105) wollen wir Gebrauch machen, um das allgemeine Gesetz des chemischen Gleichgewichtes in Gaskörpern abzuleiten. Dieses Gesetz folgt aus der Bedingung, dass für beliebige umkehrbare Variationen δn_i die entsprechende Variation des Gesamtpotentials Φ verschwinde. Da aber

$$\Phi = \Sigma_{(i)} m_i \varphi_i = \Sigma_{(i)} \mu_i n_i \varphi_i, \tag{111}$$

so folgt

$$\delta \Phi = 0 = \Sigma_{(i)} \mu_i n_i \delta \varphi_i + \Sigma_{(i)} \mu_i \varphi_i \delta n_i. \tag{112}$$

Ziehen wir die erste Summe

$$\sum_{(i)} \mu_i n_i \, \delta\varphi_i = \sum_{(i)} \mu_i \, n_i \sum_{(j)} \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} \delta n_j \tag{113}$$

in Betracht. Aus (105) findet man

$$\mu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_i} = Rt\left(\frac{1}{n_i} - \frac{1}{\Sigma n_i}\right); \tag{114}$$

$$\mu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} = - Rt \frac{1}{\Sigma n_i}; \tag{115}$$

daraus

$$\mu_i \sum_{(j)} \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} \delta n_j = - Rt\left(\frac{\Sigma \delta n_i}{\Sigma n_i} - \frac{\delta n_i}{n_i}\right) \tag{116}$$

und ferner

$$\sum_{(i)} \mu_i \, n_i \sum_{(j)} \frac{\partial \varphi_i}{\partial n_j} \delta n_j = - Rt\left(\sum_{(i)} n_i \frac{\Sigma \delta n_i}{\Sigma n_i} - \sum_{(i)} n_i \frac{\delta n_i}{n_i}\right) \tag{117}$$

$$= - Rt\,(\Sigma \delta n_i - \Sigma \delta n_i) = 0. \tag{118}$$

Es bleibt somit nur die Bedingung übrig

$$\sum_{(i)} \mu_i \, \varphi_i \, \delta n_i = 0; \tag{119}$$

bezeichnet man mit a_i ganze Zahlen, die den δn_i proportional sind, mit H eine von den η_i abhängige Funktion und mit Ξ eine von den ξ_i abhängige, so kann man der Gleichung (119) die bekannten Formen geben:

$$\Pi_{(i)} n_i^{a_i} = H(p, t); \tag{120}$$

$$\Pi_{(i)} n_i^{a_i} = V^{\Sigma a_i} \, \Xi(t); \tag{121}$$

$\Pi_{(i)}$ soll hierin das Produkt sämtlicher $n_i^{a_i}$ andeuten. Die letztere Gleichung werden wir weiter unten zu benutzen Gelegenheit finden.

Kehren wir zur Betrachtung einer gewöhnlichen Lösung zurück. Die für die Funktion f gefundene Formel (109) fügt sich beiden Annahmen, die in dem ersten, allgemeineren Teile der Abhandlung über

49*

die Natur dieser Funktion gemacht worden sind: sie stellt dieselbe als vom Druck unabhängig, der absoluten Temperatur proportional dar. Entwickeln wir den Logarithmus und begnügen wir uns mit dem ersten Gliede, so kommt

$$f(h, t) = \frac{Rt}{\mu'} h, \tag{122}$$

das gewöhnliche Proportionalitätsgesetz, welches indessen nicht genau zum Blagdenschen Gesetze führt, da $f(h, T_0)$, wie bekannt, nicht genau proportional der Differenz $(T_0 - T)$ sich ändert. Gleiches gilt für das Gesetz der Siedepunktserhöhung, während das Wüllnersche Gesetz sowie das Boyle-vant Hoffsche sich aus (122) genau ergeben. Nun ist aber aus § 11 und aus vielen anderen Beispielen bekannt, dass das Gesetz (122) sehr weit davon entfernt ist, die thatsächlichen Verhältnisse wiederzugeben.

Aus seinen Dampfdruckbeobachtungen hat Raoult[1]) geschlossen, dass anstatt h (oder n'/n) in dem Wüllnerschen Gesetze der Quotient $n'/(n + n')$ vorkommen sollte. Aus (108) kann diese Form für f leicht gewonnen werden auf folgende Weise:

$$f(h, t) = \frac{Rt}{\mu} \log\left(\frac{n + n'}{n}\right) = -\frac{Rt}{\mu} \log\left(1 - \frac{n'}{n + n'}\right) \tag{123}$$

$$= \frac{Rt}{\mu} \frac{n'}{n + n'}, \text{ das Raoultsche Gesetz; oder auch} \tag{124}$$

$$= \frac{Rt}{\mu'} \frac{h}{1 + \mu h/\mu'}. \tag{125}$$

Die Gleichung Raoults stimmt jedoch ebenfalls mit der Erfahrung nicht. Mit $\mu = 18$ und $\mu' = 342$ findet man folgende Grenzwerte des Gliedes $(1 + \mu h/\mu')$: für Arrhenius' Beobachtungen 1·000809 bei der kleinsten und 1·02257 bei der grössten Konzentration; und ebenso 1·000359 bis 1·02055 für Raoults Versuche. Man sieht, dass der Ausdruck $f_0(1 + \mu h/\mu')/h$, genau wie der frühere f_0/h, ein Minimum aufweisen wird und bei grösseren Konzentrationen nur stärker zunehmen kann.

Wir haben noch, der vollständigen Gleichung (109) gemäss, den Ausdruck

$$\frac{10^{-7} f_0}{\frac{\mu'}{\mu}\left\{\log \text{nat}\left(1 + \frac{\mu h}{\mu'}\right)\right\}} \tag{126}$$

---

[1]) Raoult, Ann. Chim. Phys. (6), Vol. XV, Nov. 1888; Vol. XX, Juillet 1890.

berechnet; der Faktor μ'/μ ist dem Nenner hinzugesetzt worden, um die Grösse des Ausdruckes den früheren (Tabelle VII) zu nähern. Die mit der Formel (126) erhaltenen Werte sind in der folgenden Zusammenstellung unter I. gegeben, während die früher nach der Formel $10^{-7} f_0/h$ berechneten unter II. angeführt werden.

Tabelle VIII.

Nach Arrhenius' Gefrierpunktsbeobachtungen; bei 0°. (Tab. IV und VII.)			Nach Raoults Gefrierpunktsbeobachtungen; bei 0°. (Tab. III und VII.)		
h	I.	II.	h	I.	II.
0·01537	7·266	7·263	0·00683	7·543	7·542
0·03312	7·418	7·411	0·01462	7·220	7·216
0·05827	7·114	7·101	0·02154	7·295	7·291
0·11548	7·154	7·132	0·02848	7·243	7·237
0·18735	7·351	7·316	0·04329	7·154	7·146
0·3280	7·816	7·749	0·05859	7·137	7·126
0·4288	8·005	7·916	0·07297	7·117	7·105
			0·11132	7·221	7·200
			0·16098	7·339	7·309
			0·39040	7·923	7·843

Die Ergebnisse sind auch jetzt wesentlich dieselben. Noch einen Punkt wollen wir berühren: sollten wir für μ oder μ' einen unrichtigen Wert angenommen haben, sollten die Zucker- oder Wassermoleküle Association oder Dissociation irgend welcher Art erleiden, könnte dadurch der Gang unserer Rechnung ernstlich beeinflusst werden? Je kleiner der Wert von μ/μ', um so mehr nähert sich

$$\chi = \frac{\mu'}{\mu} \log \left(1 + \frac{\mu h}{\mu'}\right) \tag{127}$$

dem Grenzwert h; je grösser μ/μ', um so mehr gehen beide Grössen auseinander. Nehmen wir den Fall $\mu = \mu'$ an, so findet sich:

$h = 0{\cdot}01 \quad \chi = 0{\cdot}00995 = 0{\cdot}995\,h$
$0{\cdot}02 \quad\;\; = 0{\cdot}01980 = 0{\cdot}990\,h$
$0{\cdot}03 \quad\;\; = 0{\cdot}02956 = 0{\cdot}985\,h$
$0{\cdot}04 \quad\;\; = 0{\cdot}03922 = 0{\cdot}981\,h$

$h = 0{\cdot}05 \quad \chi = 0{\cdot}04868 = 0{\cdot}974\,h$
$0{\cdot}10 \quad\;\; = 0{\cdot}09531 = 0{\cdot}953\,h$
$0{\cdot}20 \quad\;\; = 0{\cdot}18232 = 0{\cdot}912\,h$
u. s. w.;

folglich würde (126) nur noch rascher zunehmen.

§ 13. Nicht nur hat van't Hoff das Boylesche und das Gay-Lussacsche Gesetz auf den osmotischen Druck übertragen; er hat noch ferner gezeigt, dass sich auch das Avogadrosche Gesetz auf diesen Druck anwenden lässt, und auch dann merkwürdigerweise gültig bleibt, wenn mit einem osmotischen Drucke ein Gasdruck verglichen wird. Mit

anderen Worten, die Konstante R in der Gleichung eines vollkommenen Gases $pv = Rt/\mu'$ und diejenige R, die in (122) oder in

$$\varpi \frac{mw}{m'} = \frac{Rt}{\mu'} \tag{128}$$

sich befindet, sind untereinander identisch. Demzufolge wollen wir die neue Grösse

$$i = \frac{\left(\frac{f_0}{h}\right)}{\left(\frac{Rt}{\mu'}\right)} \tag{129}$$

fortan betrachten, bei deren Berechnung R aus den den Gaszustand betreffenden Daten genommen werden soll. Dann muss i, wenn das Avogadro-van't Hoffsche Gesetz richtig ist, den Wert 1 erhalten. Setzt man

$$R = 8{\cdot}31374.10^7 \frac{\text{Erg}}{\text{Gramm.Grad } C},$$

so folgt für Rt/μ' (bei $t = 273$ und mit $\mu' = 342$) der Wert $6{\cdot}636.10^7$ Erg / Gramm. In der Tabelle IX folgen die Werte von i für wässerige Zuckerlösungen.

Tabelle IX.

1. Nach Pfeffers osmotischen Versuchen. Bei 14°.

h	i
0·01	1·024
0·02	0·972
0·0274	1·062
0·04	0·996
0·06	0·978

2. Nach Arrhenius' Gefrierpunktsbeobachtungen. Bei 0°.

h	i
0·01537	1·095
0·03312	1·117
0·05827	1·070
0·11548	1·075
0·18735	1·102
0·3280	1·168
0·4288	1·193

3. Nach Raoults Gefrierpunktsbeobachtungen. Bei 0°.

h	i
0·00683	1·136
0·01462	1·087
0·02154	1·099
0·02848	1·091
0·04329	1·077
0·05859	1·074
0·07297	1·071
0·11132	1·085
0·16098	1·101
0·39040	1·182

4. Nach Beckmanns Siedepunktsbestimmungen. Bei 100°.

h	i
0·0486	0·949
0·0725	0·949
0·1206	0·936
0·1675	0·965
0·2168	0·976

5. Nach Dietericis Dampfdruckbeobachtung. Bei 0°.

h	i
0·682	1·124

§ 14. Ganz ähnliche Werte findet man für viele andere Lösungen; immer ist das mit den gewöhnlichen Molekulargewichten berechnete i wenig von der Einheit entfernt. Es giebt dagegen bekanntlich eine zahlreiche Klasse von Körpern, nämlich die Elektrolyte, die für i beträchtlich höhere Werte ergeben. Dieser Umstand ist es gewesen, welcher zur Theorie der elektrolytischen Dissociation Arrhenius Anlass gab; einer Theorie, die nicht nur aus den van't Hoffschen Sätzen sich mit Notwendigkeit ergiebt, sondern auch an und für sich die besten Dienste leistet. Vorausgesetzt, wir hätten in der Lösung ein teilweise gespaltetes Elektrolyt; der Einfachheit wegen mag dasselbe nur in zwei Ionen zerfallen. Wir bezeichnen die Zahl der Wassermoleküle mit n, die Zahl der Moleküle der beiden Ionen mit n' und n'', die Zahl der unzersetzten Moleküle mit n'''; die entsprechenden Molekulargewichte sollen μ, μ', μ'' und μ''' heissen. In der Lösung sind mithin

$$n' + n'' + n''' = 2n' + n''' \tag{130}$$

besondere Moleküle vorhanden, während es nur

$$n' + n''' \tag{131}$$

gegeben hätte, falls keine Dissociation eingetreten wäre. Nach Arrhenius bedeutet i das zwischen der thatsächlichen (130) und der möglichen (131) Zahl von Molekülen bestehende Verhältnis. Es ist nämlich

$$\mu' n' + \mu'' n'' + \mu''' n''' = \mu'''(n' + n''') = m' = \mu n h; \tag{132}$$

aus der allgemeinen Gleichung (110) findet sich aber

$$f_0 = \frac{Rt}{\mu} \log \left\{ 1 + \frac{2n' + n'''}{n} \right\} \tag{133}$$

$$= \frac{Rt}{\mu} \frac{2n' + n'''}{n}, \tag{134}$$

und aus (132) und (134) ergiebt sich, wie gesagt,

$$i = \frac{\mu''' f_0}{h R t} = \frac{2n' + n'''}{n' + n'''}. \tag{135}$$

Zieht man es vor, den Weg einzuschlagen, welcher zu den Raoultschen Formeln (Gleichung (123) u. ff.) führt, so kann man setzen

$$f_0 = -\frac{Rt}{\mu} \log\left(\frac{n}{n + 2n' + n'''}\right) = -\frac{Rt}{\mu} \log\left\{1 - \frac{2n' + n'''}{n + 2n' + n'''}\right\} \tag{136}$$

$$= \frac{Rt}{\mu} \frac{2n' + n'''}{n + 2n' + n'''}, \tag{137}$$

woraus

$$\frac{\mu''' f_0}{h(Rt - \mu f_0)} = \frac{2n' + n'''}{n' + n'''} \tag{138}$$

gefunden wird. Dann hat man anstatt i die neue Grösse

$$j = \frac{i}{1 - i\mu h / \mu'''} \tag{139}$$

als das Mass des Dissociationsgrades abgebend anzusehen.

Es mögen hier einige Zahlenangaben Platz finden, die sich auf ein Anelektrolyt (Borsäure) und einige Elektrolyte beziehen. Sie sind in gleicher Weise wie für Zuckerlösungen berechnet worden.

Lösung von Borsäure in Wasser. Es wurden Tammanns[1]) Beobachtungen über den Dampfdruck, Beckmanns[2]) Siedepunktsmessungen und Arrhenius'[3]) Resultate, den Gefrierpunkt betreffend, benutzt. Aus Tammanns Daten, die sich auf 99·73° beziehen, ist folgende Isotherme berechnet; dabei ist $W = 1649{\cdot}6\ \mathrm{cm}^3/\mathrm{gm}$ und $\mu' = 62$ angenommen worden.

Tabelle X.

h	$(p_0 - p)$	$(p_0 - p)(W - w) = f_{100}$	$10^{-7} f_{100}/h$	i
0·0525	10·1 mm Hg.	2·2208.10⁷ erg/gm	42·30	0·846
0·1121	22·9	5·035	44·92	0·899
0·1311	26·1	5·739	43·77	0·876
0·2001	40·6	8·927	44·61	0·893
0·2736	55·6	12·225	44·68	0·894

Aus Beckmanns Versuchen folgt für 100°:

h	$(t - t_0)$	$(t - t_0) q / t_0 = f_t$	$(t - t_0) q / t = f_{100}$	$10^{-7} f_{100}/h$	i
0·0238	0·185°	1·1209.10⁷erg/gm	1·1204.10⁷erg/gm	47·07	0·941
0·0488	0·380	2·3024	2·3001	47·13	0·942
0·0742	0·589	3·5688	3·5631	48·02	0·960
0·1219	0·980	5·938	5·922	48·58	0·971
0·1727	1·390	8·422	8·391	48·59	0·971

Aus den von Arrhenius gefundenen Daten folgen die für 0° gültigen Zahlen:

h	$(T_0 - T)$	$(T_0 - T) Q / T_0 = f_T$	$(T_0 - T) Q / T = f_0$	$10^{-7} f_0/h$	i
0·00412	0·129°	0·1582.10⁷ erg/gm	0·1583.10⁷ erg/gm	38·42	1·049
0·01035	0·318	0·3900	0·3904	37·74	1·031
0·01736	0·532	0·6524	0·6537	37·67	1·029

[1]) Tammann, Mémoires de l'Académie de St. Pétersbourg (7) XXXV, Nr. 9. S. 69. 1887.

[2]) Beckmann, Diese Zeitschr. 6, 460. 1890.

[3]) Arrhenius, Diese Zeitschr. 2, 495. 1888.

Kadmiumjodid in Wasser. Aus Tammanns[1]), Beckmanns[2]) und Arrhenius[3]) Versuchen sind die Isothermen für 99·90°, für 100° und für 0° berechnet worden; μ''' ist gleich 365·8 gesetzt. Die Beckmannschen Resultate zerfallen in zwei besondere Reihen.

Tabelle XI.

(Bei 99·90°.)

h	(p_0-p)	$(p_0-p)(W-w)=f_{100}$	$10^{-7}f_{100}/h$	i
0·2935	12·4 mm Hg.	2·7265.10⁷ erg/gm	9·29	1·096
0·4333	17·5	3·848	8·88	1·048
0·5956	26·4	5·805	9·75	1·150
0·8748	41·1	9·037	10·33	1·219

(Bei 100° (A))

h	$(t-t_0)$	$(t-t_0)q/t_0=f_t$	$(t-t_0)q/t=f_{100}$	$10^{-7}f_{100}/h$	i
0·0436	0·062°	0·3757.10^7 erg/gm	0·3756.10^7 erg/gm	8·61	1·016
0·0847	0·121	0·7331	0·7329	8·65	1·021
0·1275	0·181	1·0967	1·0962	8·60	1·014
0·2120	0·303	1·836	1·834	8·65	1·021

(Bei 100° (B))

h	$(t-t_0)$	$(t-t_0)q/t_0=f_t$	$(t-t_0)q/t=f_{100}$	$10^{-7}f_{100}/h$	i
0·0471	0·073°	0·4423.10^7 erg/gm	0·4422.10^7 erg/gm	9·39	1·107
0·0960	0·143	0·8664	0·8661	9·02	1·064
0·1431	0·212	1·2845	1·2838	8·97	1·058
0·2385	0·353	2·139	2·137	8·96	1·057

h (Bei 0°)	(T_0-T)	$(T_0-T)Q/T_0=f_T$	$(T_0-T)Q/T=f_0$	$10^{-7}f_0/h$	i
0·0199	0·161°	0·1975.10^7 erg/gm	0·1976.10^7 erg/gm	9·92	1·599
0·0500	0·320	0·3924	0·3929	7·85	1·266
0·1268	0·715	0·8769	0·8792	6·93	1·117
0·2567	1·523	1·868	1·878	7·32	1·179

Essigsäure in Wasser gelöst; aus Arrhenius' Versuchen[4]) über den Gefrierpunkt folgt für 0°, mit $\mu'''=60$:

Tabelle XII.

h	(T_0-T)	$(T_0-T)Q/T_0=f_T$	$(T_0-T)Q/T=f_0$	i
0·0082	0·268°	0·3287.10^7 erg/gm	0·3290.10^7 erg/gm	1·064
0·0206	0·655	0·8033	0·8052	1·035
0·0528	1·61	1·9745	1·9862	0·994
0·0907	2·68	3·287	3·319	0·967

[1]) Tammann, Mémoires de l'Ac. de St. Pétersb. (7) XXXV, Nr. 9, 123. 1887.
[2]) Beckmann, Diese Zeitschr. **6**, 460. 1890.
[3]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **2**, 496. 1888.
[4]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **2**, 495. 1888.

Salpetersaures Natron in Wasser gelöst; aus Tammanns[1]) Versuchen über den Dampfdruck ergiebt sich, mit $\mu''' = 85$, folgende Isotherme für 99·84°.

Tabelle XIII.

h	(p_0-p)	$(p_0-p)(W-w)=f_{100}$	i
0·0616	15·7 mm Hg.	3·452.10⁷ erg/gm	1·537
0·1102	30·0	6·596	1·642
0·2250	60·7	13·347	1·627
0·3711	97·8	21·505	1·589
0·4653	119·5	26·276	1·549

Chlornatrium in Wasser gelöst. Für diesen Körper wurden benutzt: Tammanns[2]) Angaben über den Dampfdruck, bei 100·16°; Arrhenius[3]) Gefrierpunktsmessungen (0°). Fernere Versuche von Emden[4]) und Dieterici[5]) über den Dampfdruck, sowie solche von Rüdorff[6]) den Gefrierpunkt betreffend, konnten keine Anwendung finden, teils weil sie sich auf beträchtlich höhere Konzentrationsgrade beziehen, teils wegen ungenügender Genauigkeit ihrer Resultate. Angenommen ist $\mu''' = 58·5$.

Tabelle XIV.

(Bei 100·16°) h	(p_0-p)	$(p_0-p)(W-w)=f_{100}$	i
0·0582	25·2 mm Hg.	5·541.10⁷ erg/gm	1·795
0·1155	50·6	11·126	1·816
0·1705	79·1	17·393	1·924
0·2257	107·7	23·682	1·978
0·2799	136·4	29·992	2·020

(0°) h	(T_0-T)	$(T_0-T)\,Q/T_0=f_T$	$(T_0-T)\,Q/T=f_0$	i
0·00273	0·117°	0·1435.10⁷ erg/gm	0·1435.10⁷ erg/gm	1·354
0·00683	0·424	0·5200	0·5208	1·964
0·0114	0·687	0·8425	0·8446	1·910
0·0190	1·135	1·3920	1·3977	1·894
0·0318	1·894	2·3228	2·3390	1·894

Die Änderungen, die die Grösse f_0/h oder der derselben proportionale Koëffizient i mit wechselnder Konzentration erfahren, sind hier im allgemeinen denjenigen ähnlich, die für Zuckerlösungen konstatiert worden

[1]) Tammann, Mémoires Ac. St. Pétersbourg (7) **35**, Nr. 9. S. 39. 1887.
[2]) Tammann, Mémoires Ac. St. Pétersbourg (7) **35**, Nr. 9. S. 24. 1887.
[3]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **2**, 496. 1888.
[4]) Emden, Wied. Ann. **31**, 162. 1887.
[5]) Dieterici, Wied. Ann. **42**, 525. 1891.
[6]) Vgl. Ostwalds Lehrbuch der allgem. Chemie I, 744. (1891.)

sind. Bei geringen Konzentrationsgraden nehmen f_0/h und i ab, bei grossen nehmen sie zu; ein Minimum scheint überall vorhanden zu sein, obwohl es nicht immer streng nachgewiesen werden kann. Kurz, was bei den Elektrolyten anormal erscheint, ist nicht die Art und Weise, in welcher sich i mit der Konzentration ändert, sondern der absolute Wert jener Grösse. Dies legt die Vermutung nahe, dass bei den Elektrolyten, ganz unabhängig von der Dissociation, dieselben Ursachen wirksam sind, die bei den Anelektrolyten die Abweichungen vom Boyle-van't Hoffschen Gesetz, das Minimumwerden von f_0/h und das spätere Ansteigen dieser Grösse bedingen. Die Änderungen, die in dem Werte von i aus dieser Quelle entspringen, scheinen einen etwaigen Einfluss der Dissociation vollständig zu verdecken; nur bei äusserster Verdünnung scheint letzterer wahrnehmbar zu werden.

Die Grösse $(2n' + n''')/(n' + n''')$, und somit auch, der Gleichung (135) zufolge, der Koëffizient i (oder aber, der Gl. (138) zufolge, der Koëffizient j) hat eine Bedingung zu erfüllen, die leicht zu finden ist, wenn vorausgesetzt wird, dass sie nur durch Dissociation beeinflusst werden kann. Dann ist nämlich das Gesetz (121) anwendbar und man hätte

$$\frac{n'''}{n'n''} = \frac{\theta(t)}{V}; \tag{140}$$

mit V ist das Gesamtvolumen der Lösung, mit $\theta(t)$ eine unbekannte Funktion der Temperatur bezeichnet. Nun ist $n' = n''$ und $n' + n'''$ hat einen konstanten Wert, der N heissen möge; daher ist, wenn man die Beziehungen

$$\frac{n'''}{N} = 2 - i; \tag{141}$$

$$\frac{n'}{N} = i - 1 \tag{142}$$

beachtet, die Gleichung (140) in die Gestalt

$$\frac{2-i}{(i-1)^2} = \frac{N\theta(t)}{V} \tag{143}$$

überzuführen. Mithin müsste der Ausdruck $(2-i)V/(i-1)^2$ konstant sein; diese Konstante müsste mit der Konstanten $1/K$ in dem bekannten, von Ostwald (auf Grund derselben Gleichung (140)) aufgestellten Gesetze der elektrischen Leitfähigkeit identisch sein. Die Gültigkeit dieser Beziehung zu prüfen bietet noch heute erhebliche Schwierigkeit; sicherlich sind unsere Werte von i mit verhältnismässig starken Fehlern behaftet, und ein solcher übt augenscheinlich auf der linken Seite der

Gleichung (143) den stärksten Einfluss aus. Ebenso wichtig ist die genaueste Kenntnis von R. Ohne diese Umstände ausser acht zu lassen, wollen wir $(2-i)V/(i-1)^2$ für wässerige Lösungen von Essigsäure (Tab. XII) berechnen; dabei kommen nur die zwei ersten Versuche von Arrhenius in Betracht, da die folgenden auf i-Werte führen, die kleiner sind als eins. Wir haben für V Relativzahlen eingesetzt, die sich aus den spezifischen Gewichten ergeben. Das Ergebnis der Rechnung war folgendes: von $h = 0{\cdot}0082$ bis $h = 0{\cdot}0206$ ändert sich $(2-i)V/(i-1)^2$ im Verhältnis 280:394. Es ist dies ein wenig befriedigendes Ergebnis, um so mehr, weil für denselben Körper in demselben Lösungsmittel, und bei genau denselben Konzentrationsgraden, das Ostwaldsche Gesetz gültig ist, wie von Ostwald[1]) und van't Hoff[2]) bewiesen wurde.

Aus den Arrheniusschen Versuchen sind für Chlornatrium (Tabelle XIV) folgende Grössen abgeleitet und in der folgenden Tabelle zusammengestellt worden: die Grösse i, die Grösse j (Gl. 139) und die Grössen

$$C_i = \frac{2-i}{(i-1)^2} V\,; \qquad C_j = \frac{2-j}{(j-1)^2} V \qquad (144)$$

Nach Gleichung (143) müsste C_i, resp. C_j, konstant bleiben.

Tabelle XV.

h	i	j	C_i	C_j
0·00683	1·964	1·972	5·61	4·25
0·0114	1·910	1·923	9·52	7·95
0·0190	1·894	1·915	6·99	5·34
0·0318	1·894	1·930	4·19	2·57

(In der ersten Angabe von Arrhenius, die sich auf $h = 0{\cdot}00273$ bezieht, scheint ein Versehen vorgekommen zu sein.) Man sieht, dass die Benutzung von j keine Vorteile bietet.

§ 15. Es soll hier nur die Frage aufgeworfen werden, ob die thermodynamischen Kurven, die oben erhalten worden sind, jenes eigentümliche Verhalten nicht erkennen liessen, welches in dem Satze über thermodynamische Übereinstimmung zum Ausdrucke gelangt und sogar bei gewissen Lösungen konstatiert werden konnte. Hoffentlich wird jene Frage in bejahendem Sinne Erledigung finden; wir aber wollen uns hier mit der folgenden diesbezüglichen Bemerkung begnügen. Für zehn wäs-

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 2, 278. 1888.
[2]) van't Hoff, Diese Zeitschr. 2, 779. 1888.

serige Lösungen scheint das Minimum des Quotienten f_0/h (dessen Analogie mit dem Ausdrucke pv für Gaskörper wir früher hervorhoben) gleichen Werten von $\mu h/\mu' = n'/n$ zu entsprechen. Es liegt nämlich das Minimum bei folgenden Werten von n'/n für wässerige Lösungen der folgenden Körper:

Rohrzucker:	0·005	Isobutylalkohol:	0·009
Borsäure:	0·005	Acetamid:	0·008
Chlornatrium:	0·007	Chloralhydrat:	0·006
Methylalkohol:	0·005	Mannit:	0·005
Propylalkohol:	0·008	Natriumacetat:	0·006.

Diese Zahlen sind für 0° gültig, mit der Ausnahme der beiden letzteren, die sich auf 100° beziehen. Demzufolge müsste für das Minimum von f_0/h in demselben Volumen eines gegebenen Lösungsmittels dieselbe Anzahl von gelösten Molekülen sich vorfinden, ganz ohne Rücksicht auf deren chemische Beschaffenheit. Nur weitere Untersuchungen können entscheiden, inwiefern dieser Satz strenge und allgemeine Gültigkeit beanspruchen darf. —

Methyl- und Äthylalkohol als Lösungsmittel.

Von

C. A. Lobry de Bruyn [1]).

Ältere Untersuchungen.

Als Verfasser, jetzt vor etwa vier Jahren, seine Löslichkeitsbestimmungen anfing, in der Absicht, den Unterschied zwischen Methyl- und Äthylalkohol kennen zu lernen, waren die diesbezüglichen Angaben sehr unvollständig. Speziell über Methylalkohol lag wenig vor, und hauptsächich liess sich nur schliessen, was schon von Dumas und Péligot behauptet wurde, dass Methylalkohol in Bezug auf Fähigkeit zur Aufnahme in Lösung zwischen Äthylalkohol und Wasser steht. Bei anorganischen Körpern sprach sich dies in der im allgemeinen grösseren Löslichkeit der Salze in Methylalkohol aus. Von organischen Verbindungen seien Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Petroleum hervorgehoben, welche sich in Äthylalkohol sehr leicht, in Methylalkohol nur teilweise lösen, während schliesslich die Kohlehydrate von Methylalkohol öfters ziemlich leicht aufgenommen werden. Ausnahmestelle haben nur Nitroglycerin und Kollodion, welche in Methylalkohol leicht löslich sind, in Wasser und auch Äthylalkohol wenig oder nicht.

Daneben steht nach früheren Beobachtungen die anscheinend grössere Fähigkeit des Methylalkohols, Krystallwasser zu ersetzen. Schon Dumas und Péligot [2]) fanden dieselbe bei Chlorcalcium, welches auch Äthylalkohol bindet, jedoch auch bei Baryumoxyd, das dazu weniger fähig ist. Auch Simon [3]) u. a. fanden für Salze, welche Äthylalkohol binden, Fähigkeit für Methylalkoholaufnahme, während Klebs [4]) und de Forcrand [5]) wiederum zeigten, dass Kupfersulfat, unfähig zur Einwirkung auf Äthylalkohol, von Methylalkohol dennoch aufgenommen wird, unter gleichzeitiger Bildung von $CuSO_4 . 2 CH_4 O$.

Vereinzelt steht dann schliesslich als unterscheidendes Merkmal zwischen beiden Alkoholen das Verhalten gegen Baryumoxyd [6]); von

[1]) Vortrag in „Genootschap voor Genees-, Heel- en Natuurkunde". Amsterdam. Nach d. ausf. Abh. im Rec. d. Tr. Ch. de Pays-Bas. XI, 112—157, bearb. von v't H.

[2]) Ann. Chim. Phys. **58**, 5. [3]) Journ. f. pr. Chem. **20**, 371.

[4]) l. c. (2) **25**, 526. [5]) Compt. rend. **102**, 551.

[6]) Compt. rend. **102**, 1397.

absolutem Methylalkohol leicht, von absolutem Äthylalkohol sehr langsam aufgenommen, wird es nur aus letzterer Lösung durch Wasserzusatz gefällt.

Seit Verfasser diese Untersuchungen anfing, sind dann die Arbeiten von Timofejeff[1]), Etard[2]), Delépine[3]) hinzugekommen, worauf später Rücksicht zu nehmen ist.

Neue Bestimmungen.

Die vergleichenden Bestimmungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt in mit Gummistopfen verschlossenen Fläschchen, die unter öfterem Umschütteln in Wasser während einiger Tage aufgestellt wurden. Folgende Tabelle enthält die gelöste Menge auf 100 Gewichtsteile Lösungsmittel.

Körper	Temp.	Methylalkohol	Äthylalkohol
$NaCl$	18°·5	1.41	0·065
KCl	18°·5	0·5	0·034
„	17°·2	0·5	
NH_4Cl	19°	3·35	0·62
$NaBr$	19°·5	17·35	
„	18°·5	17	
KBr	25°	1·51	0·13
NH_4Br	19°	12·5	3·22
„	18°·5	12·4	
NaJ	22°·5	77·7	43·1
KJ	20°·5	16·5	1·75
$NaNO_3$	25°	0·41	0·036
NH_4NO_3	20°·5	17·1	3·8
„	18°·5	16·3	
$Pb(NO_3)_2$	20°·5	1·37	0·04
$AgNO_3$	19°	3·72	3·1
$NaNO_2$	19°·5	4·43	0·31
KCN	19°·5	4·91	0·875
Na_2CrO_4	25°	0·345	
$NH_2OH.HCl$	19°·75	16·4	4·43
$BaCl_2$	15°·5	2·18	
$BaBr_2$	22°·5	61 ?	2·8
„	22°·5	40 ?	3·4
$CdCl_2$	15°·5	1·71	1·52
$CuCl_2$	15°·5	68	52·9
„	15°·5		53·9
$HgCl_2$	19°·5	52·9	
„	25°	66·9	49·5

[1]) Compt. rend. **112**, 1223. [2]) l. c. **114**, 112.
[3]) Journ. Pharm. Chim. **25**, 496.

Körper	Temp.	Methylalkohol	Äthylalkohol
HgJ_2	19°.5	3·16	2·09
$Hg(CN)_2$	19°.5	44·2	10·1
S	18°.5	0·028	0·053
Rohrzucker	19°	1·18	
Milchzucker	19°.5	0·084	
Harnstoff	19°.5	21·8	5·05
„			5·07
Diphenylamin	19°.5	57·5	56
Diphenyl	„	6·57	9·98
Naphtalin	„	8·1	9·5
Anthracen	„	1·8	1·9
Dinitrophenol	„	6·13	3·9
Dinitrobenzol 1·2	20°.5	3·3	1·9
„ 1·3	„	6·75	3·5
„ 1·4	„	0·69	0·4
Trinitrobenzol 1.2.4	15°.5	16·2	5·45
„ 1.3.5	16°	4·9	1·9
$MgSO_4$	18°	1·18	
$ZnSO_4$	„	0·65	
$CuSO_4$	„	1·05	
$CoSO_4$	„	1·04	
$NiSO_4$	„	0·5	
NH_3 (± 760 mm)[1]	0°	41·5	24·5
„	28°.4	17·4	10·1
SO_2 (760 à 770 mm)	0°	247	115
„	26°	47	32·3
ClH	0°	105	83
„	31°.7	75·1	
„	32°		61·6

Vergleichung mit früheren Ergebnissen.

Die von Dumas und Péligot gegebene Regel, dass Methylalkohol zwischen Wasser und Äthylalkohol steht, trifft für die Mehrzahl der untersuchten Körper zu, mitunter auch für Salze; der Methylalkohol wäre also bei den Untersuchungen von Reicher und van Deventer[2]) über Salzbildung in nichtwässeriger Lösung vielleicht empfehlenswert. Als Ausnahmen seien jedoch hervorgehoben Salzsäure, Chlor-, Jodquecksilber und die aromatischen Nitroverbindungen, welche wie Nitroglycerin und Kollodion sich in Methylalkohol leichter lösen als in Äthylalkohol und Wasser.

[1]) Die Untersuchungen mit SO_2 und NH_3 wurden in Vereinigung mit Herrn van Leent ausgeführt, und wie für HCl auch noch auf andere Temperaturen ausgedehnt: siehe Rec. l. c. [2]) Diese Zeitschr. **5**, 171; **8**, 536.

Auch die grosse Fähigkeit des Methylalkohols, Krystallwasser zu ersetzen, fand mehrfache Bestätigung. Bei Kupferchlorid[1]), Brombaryum (?), Chlorquecksilber[2]), schwefelsaurem Kobalt[3]), Magnesium, Zink und Nickel stellten sich diesbezügliche Erscheinungen ein, die mit Äthylalkohol ausblieben.

Mit den neueren Untersuchungen von Timofejeff (T) findet im allgemeinen Übereinstimmung statt, wie folgende Tabelle zeigt; die Zahlen von Delépine (D) und Étard (E) sind etwas niedriger.

Körper	Temp.	Methylalkohol	Äthylalkohol
$HgCl_2$	8°·5	33·9 (T)	44·9 (T)
„	19°·5	53	
„	20°	52·3 (T)	47·5 (T)
„	25°	66·7	49·5
„	38°·2	125 (T)	55·6 (T)
Harnstoff	19°		5·1
„	19°·5	21·8	5·1
„	20°	21·5 (T)	5·3 (T)
„	40°	36·8 (T)	9·1 (T)
Naphtalin	11°	4·8 (T)	6·2 (T)
„	20°	8·1	9·5
$CuCl_2$	15°·5	68	
„	15°·5	60 (E)	
NH_3	0°	41·5	24·5
„	0°	39·5 (D)	20 (D)

Löslichkeitserscheinungen bei Hydraten.

Während also die Untersuchung bei einfachen, wasserfreien Körpern eine Bestätigung und Ausdehnung der schon vorliegenden Ansichten erbrachte, führte das Studium krystallwasserhaltiger Salze zu höchst merkwürdigen Resultaten. Ganz unerwartet werden $MgSO_4 . 7H_2O$, $ZnSO_4 . 7H_2O$, $CoSO_4 . 7H_2O$, $NiSO_4 . 7H_2O$, $NiSO_4 . 6H_2O$, $CuSO_4 . 5H_2O$, $FeSO_4 . 7H_2O$ von Methylalkohol, sogar bis 60%, aufgenommen. Die begleitende Abkühlung ist öfters, speziell bei Zinksulfat leicht wahrnehmbar. Dennoch sind die meisten der so erhaltenen Lösungen instabil. Einige (*Zn*, *Cu*, *Co*, *Mg*) setzen nach wenigen Minuten, andere (*Ni*, *Fe*) nach Tagen oder Wochen Krystalle ab; nur bei $NiSO_4 . 6H_2O$ bleibt diese Erscheinung aus. Die gefärbten Lösungen von Nickel-, Kupfer- und Kobaltsalz entfärben sich dabei fast ganz. Einige Tropfen Wasser erleichtern diese Krystallbildung, führen dieselbe bei *Zn*, *Cu*, *Co* momen-

[1]) $CuCl_2 . 2CH_4O$ (Étard). [2]) $HgCl_2 . 2CH_4O$ (Timofejeff).
[3]) $CoSO_4 . 2CH_4O$ (De Bruyn).

tan herbei, und wirken beschleunigend bei *Mg*, *Ni*; auch die Anwendung eines von vornherein wässerigen Alkohols bewirkt eine schneller auftretende Ausscheidung. Temperaturerhöhung begünstigt sie ebenfalls; Abkühlung umgekehrt. Speziell für Magnesiumsulfat ist diese Erscheinung höchst auffallend; die gesättigte Lösung dieses Hydrats, worin spontane Krystallbildung öfters tagelang ausbleibt, oder erst durch das Produkt einer früheren Ausscheidung eingeführt werden muss, trübt sich beim Erhitzen, um sich bei Abkühlung wiederum zu klären.

Die Löslichkeitsbestimmungen waren unter diesen Umständen bedeutend erschwert; sämtliche genannten Vitriole, mit Ausnahme des sich zu leicht oxydierenden Ferrosalzes, wurden demnach in dieser Richtung untersucht und als Lösungsmittel reiner 100 % Methylalkohol (5 g = 0·794) 90·5 % (5 g = 0·821) und 50 % (5 g = 0·916) angewandt. Kleine Reagenzrohre, fast ganz mit Salz und Alkohol beschickt und mit Gummipfropfen geschlossen, wurden in fast horizontaler Lage unter wiederholtem Schütteln aufgestellt. Um möglichst lange und dennoch vor der Ausscheidung arbeiten zu können, wurde ein Parallelversuch einige Minuten früher angefangen, der die Gefahr der Krystallbildung anzeigte. So ist man zwar der vollkommenen Sättigung nicht sicher, doch zeigen die Angaben genügende Übereinstimmung, während öfters die Krystallbildung genügend lang ausbleibt.

Diese unerwarteten mit Methylalkohol erhaltenen Resultate veranlassten ein entsprechendes Studium des Äthylalkohols, wobei sich vollkommen entsprechendes zeigte, weniger scharf jedoch der geringeren Löslichkeit in diesem Körper wegen. Sämtliche oben genannten Sulfate lösen sich in absolutem Alkohol, höchstens jedoch nur bis ± 2 %; dennoch ist die Farbe der Lösung bei Nickel und Kobalt vollkommen wahrnehmbar. Auch hier sind diese Lösungen, mit Ausnahme derjenigen von Nickelsulfat, instabil; und auch hier giebt Wasserzusatz, z. B. bei Nickel und Kobalt, zu einer (kolloïdalen) Ausscheidung Anlass. Folgende Resultate wurden bei den zwei Alkoholen erhalten; die Angaben beziehen sich auf das betreffende Hydrat:

Körper	Temp.	Methylalk.	do. 93·5 %	do. 50 %	Äthylalk.
$CuSO_4 . 5H_2O$	18°	15·6	0·93	0·4	
"	3°	13·4			1·1
$CoSO_4 . 7H_2O$	18°	54·5			
"	3°	42·8	13·3	1·8	2·5
$NiSO_4 . 7H_2O$	17°	46			2·2
"	4°	24·7	10·1	2	1·3
$NiSO_4 . 6H_2O$	18°	31·6	7·8	1·9	

Körper	Temp.	Methylalk.	do. 93·5%	do. 50%	Äthylalk.
$MgSO_4 7 H_2O$	17°	40·1	9·7		
"	3°	28·9		4	1·3
$ZnSO_4 . 7 H_2O$	17°	59		15·7	
$BaBr_2 . 2 H_2O$	15°	45·8	27·3	4	
$SrCl_2 . 6 H_2O$	6°	63·3			3·8
$BaCl_2 . 2 H_2O$	6°	7·3			

Obige Tabelle ergiebt, dass die Löslichkeit der Hydrate im Methylalkohol durch Wasserzusatz abnimmt, und dass also, da bei Wasser ein Zusatz von Methylalkohol ähnliches bewirkt, ein Löslichkeitsminimum existiert. Da dies Minimum bei etwa 50% zu liegen scheint und bei Äthylalkohol für die Mischung $C_2H_6O + 3H_2O$ ein Maximum der Kontraktion und der inneren Reibung beobachtet wurde, liegt es nahe beide Erscheinungen zu verknüpfen. Jedoch scheint die Thatsache, dass schon wenige Prozente Wasser die Löslichkeit im Methylalkohol so bedeutend herabdrückten, hiermit kaum im Einklang. Vor allem wäre es angezeigt, die Beobachtungen auf die verschiedenen Hydrate eines einzigen Salzes (z. B. von $NiSO_4$) in Alkohol verschiedenster Stärke auszudehnen. Eine derartige Aufgabe würde sich den interessanten Untersuchungen von Bakhuis Roozeboom über die Gleichgewichte der Salze und deren Hydrate in wässeriger Lösung anschliessen. Wie z. B. die letzten Publikationen dieses Chemikers[1]) und die von Meyerhoffer, Vriens, Trevor und Schreinemakers sich auf Gleichgewichte von zwei festen Körpern und einem Lösungsmittel beziehen, würde es sich hier um ein einziges Salz mit zwei Lösungsmitteln handeln.

In zweiter Linie sei bemerkt, dass die erwähnten Erscheinungen nicht auf die Sulfate beschränkt sind, jedoch wohl mit dem Hydratcharakter zusammenhängen. Die Lösungen von Baryum- und Strontiumchlorid in Methylalkohol trüben sich schon in etwa einer Stunde, die von Baryumbromid ebenfalls beim Erhitzen, während Wasserzusatz auch hier die Löslichkeit herabdrückt, wie obige Zahlen zeigen. Andere Hydrate müssen noch in der hier angegebenen Richtung untersucht werden. Anderseits hat ein Studium der von Gerardin[2]) in bis zu 94% Alkohol untersuchten wasserfreien Salze gezeigt, dass die Löslichkeitsabnahme anhält, ohne jedoch, wie der genannte Autor schliesst, null zu werden; die Angaben beziehen sich für Methylalkohol auf 19·5%, für Äthylalkohol auf 17·21%:

[1]) Diese Zeitschr. 8, 504, 531.
[2]) Ann. Chim. Ph. (4) 5, 129.

Körper	Methylalk.	do. 98%	Äthylalk.	do. 94%
$NaCl$	1·41	1·52	0·09	0·21
NH_4Cl	3·35	3·52	0·67	1·08
NH_4Br	12·5	13	3·32	5
KJ	16·5	17·1	1·86	3·99
$NaNO_3$	0·41	0·38		
NH_4NO_3	17·1	17·5		

Wie schon erwähnt, sind die unerwartet konzentrierten Lösungen der Hydrate instabil, derart, dass die von $CoSO_4.7H_2O$ z. B. in kurzem zu einem fast festen Krystallbrei gesteht. Diese Ausscheidungen sind einerseits wasserärmere Hydrate, so entstand im Methylalkohol aus $BaBr_2.2H_2O$ das Monohydrat (gefunden 51·5% Br, berechnet 50·8%), aus $ZnSO_4.7H_2O$ ebenfalls, während Kupfersulfat das Hydrat $CuSO_4$ $3H_2O$ liefert (verliert bei 120°, wo noch $1H_2O$ zurückbleibt, 17·5% Wasser, berechnet 16·9%). Anderseits findet teilweiser Ersatz des Krystallwassers durch Methylalkohol statt, so entstanden aus Nickel- und Magnesiumsulfat resp. $NiSO_4.3H_2O.3CH_4O$ (verliert bei 120° 43·3%, berechnet 41·6%) und $MgSO_4.3H_2O.3CH_4O$ (49·1%, berechnet 48·8%); $CoSO_4.7H_2O$ giebt stark effloreszierende Methylalkohol enthaltende Krystalle.

Schliesslich sei bemerkt, dass zwischen der Maximaltension des Hydratwassers und Instabilität der Lösung keine Beziehung besteht, wiewohl dieselbe von vornherein sich erwarten liess. Wenigstens ist die Magnesiumsulfatlösung stabiler als die von Zink- und Kupfervitriol, während doch die Tension im ersten Falle zwischen den beiden letzteren liegt[1]).

Konstitution der untersuchten Lösungen[2]).

Bekanntlich sind die Meinungen über dasjenige, was bei Mischung von Äthyl- oder Methylalkohol mit Wasser stattfindet, geteilt. Herr Bodländer[3]) schliesst aus seinen Löslichkeitsbestimmungen, dass der Alkohol auf das Wasser keinen chemischen oder physikalischen Einfluss ausübt und nur deshalb dessen Lösungsvermögen herabsetzt, weil es dasselbe verdünnt, es in einen grösseren Raum verbreitet. Anderseits hat die Kontraktion (und die Wärmetönung) beim Vermischen, speziell Grahams Beobachtung, dass der Maximalkontraktion ein Maximum der inneren Reibung entspricht, die Annahme der Bildung von Hydraten ver-

[1]) Frowein, Diese Zeitschr. 1, 1.

[2]) Ich habe mich bemüht, die Meinung des Verfassers möglichst getreu wiederzugeben. v't H.

[3]) Diese Zeitschr. 7, 314.

anlasst. Diese Auffassung erhält durch die mitgeteilten Beobachtungen über die Löslichkeit der Vitriole eine wesentliche Stütze. Denn es lässt sich schwer einsehen, wie derartige Körper, leicht löslich in zwei Flüssigkeiten, fast unlöslich in deren Mischung sein können, falls nicht diese Flüssigkeiten dabei in irgend einer Weise aufeinander wirken. Da Alkohol in Benzol, der Gefrierpunktserniedrigung gemäss, sich polymerisiert zeigt, und es sich mit Wasser nach Eotvös ebenso verhält, könnten beim Zusammenbringen gemischte Komplexe entstehen.

Das so oft erörterte Problem der Existenz von Salzhydraten in Lösung ist auch hier zu erwägen. Die Meinungen sind noch immer geteilt; jedoch wird die Frage von den kompetentesten Autoren verneinend beantwortet[1]), wiewohl nicht zu leugnen ist, dass mehrere Regelmässigkeiten, welche einige Lösungen zeigen, erst durch Annahme von Hydraten (oder Alkoholaten) ihre Deutung finden. Aus den Untersuchungen von Schiff[2]) und in hohem Grade aus den mitgeteilten Erscheinungen erhellt, dass Hydrate als solche in Lösungen existieren können. Die unerwarteten Beobachtungen über das Verhalten der Vitriole in absolutem und wässerigem Methylalkohol, in erster Linie die grosse Löslichkeit dieser Salze in absolutem Alkohol, die Beständigkeit einiger dieser Lösungen, die Abnahme dieser Löslichkeit durch Wasserzusatz, erlauben meiner Meinung nach nur allein die Auffassung, dass diese Hydrate als solche sich in Lösung vorfinden. Meiner Ansicht nach haben also beide Auffassungen, Annahme oder Nichtannahme von Hydraten in Lösungen, je nach dem Fall, um den es sich handelt, ihre Berechtigung.

Folgende Beobachtung sei noch hinzugefügt. Methylalkohol mit $NiSO_4 . 7 H_2O$ gesättigt enthält mehr $NiSO_4$ als nach Sättigung mit $NiSO_4 . 6 H_2O$; dennoch veranlasst dies niedere Hydrat in Berührung mit ersterer Lösung keine Ausscheidung, es verhält sich damit in Berührung ganz wie ein fremder Körper und die Ausscheidung von $NiSO_4 . 3 H_2O . 3 CH_4O$ tritt in gewöhnlicher Weise und nach derselben Zeit ein. Auch hieraus scheint mir hervorzugehen, dass zwischen der Lösung von obigen Hydraten in Methylalkohol und in Wasser ein prinzipieller Unterschied vorliegt, welcher den beiden entgegengestellten Ansichten über Lösungen entspricht, einerseits enthält der Methylalkohol die Hydrate als solche, andrerseits ist dies mit wässerigen Lösungen nicht der Fall. Es fragt sich, ob letzteres nicht zusammenhängt mit der Fähigkeit des Wassers, elektrolytische Dissociation zu veranlassen.

[1]) Ostwald, Roozeboom, Le Chatelier, Charpy. Siehe Soc. Chim. **5**, 291, 460; **6**, 3, 84, 239. [2]) Ann. der Chem. **118**, 362.

Referate.

43. Über einige Thatsachen zur Geschichte des Nickels von P. Schützenberger (C. r. **114**, 1149—1154. 1892). Es wurde durch Glühen von entwässertem Nickelsulfat das Atomgewicht bestimmt; 3·503 g Sulfat gaben 1·690 Oxyd, 2·6008 Sulfat 1·2561 Oxyd, woraus *Ni* = 58·57 und 58·72 folgt. Durch Reduktion wurden aus 1·6865 und 1·2527 Oxyd 1·3245 und 0·9838 Metall erhalten, was *Ni* = 58·50 und 58·53 giebt.

Bei heller Rotglut verliert das Nickeloxyd unter Kontraktion 0·38 Prozent an Gewicht, und zwar Sauerstoff, wie die Reduktion zeigte. „Die Vorgänge sind somit derart, als wenn bei Hellrotglut das Atomgewicht des Nickels um eine Einheit zunimmt“. Dissociation kann nicht angenommen werden, da der Gewichtsverlust sich in einem Stickstoffstrom nicht vermehrt. Ähnlich verhält sich Kobalt.

Wird das stark geglühte Nickeloxyd mit Wasserstoff reduziert, so hört nach einer gewissen Zeit die Entwicklung von Wasserdampf auf. Überlässt man das Metall unter Stickstoff sich selbst, so giebt es am anderen Tage beim Glühen im Wasserstoff neue Mengen Wasser, und so noch einige Male. Man kann das Oxyd nach der ersten Reduktion auch durch Auflösen des Metalls in verdünnter Schwefelsäure nachweisen, wo es in Gestalt eines gelben Pulvers nachbleibt, welches durch das Filter geht. Stark geglühtes Kobaltoxyd zeigt solche Erscheinungen nicht.

W. O.

---

44. Über das Mononatriumbrenzkatechin von de Forcrand (C. r. **114**, 1195—1197. 1892). Die Verbindung löst sich mit 13 *K* in Wasser. Die Neutralisationswärme ist 60 *K*; die Lösungswärme des Brenzkatechins beträgt — 35 *K*.

W. O.

---

45. Über die Bibrommalonsäure von G. Massol (C. r. **114**, 1200—1201. 1892). Lösungswärme 20 *K*, Neutralisationswärme mit Kali: 1 Äquivalent 155 *K*, 2 Äquivalente 294 *K*. Die Lösungswärme des sauren Salzes (dessen Zusammensetzung nicht angegeben wird) beträgt — 56 *K*. *W. O.*

---

46. Über die Fortpflanzung der Wärme in krystallisierten Körpern von E. Jeannetaz (C. r. **114**, 1352—1355. 1892). Der Verf. hat vor 20 Jahren den Satz ausgesprochen, dass die Axe der grössten Wärmeleitung parallel den Hauptspaltungsrichtungen (oder wenn mehrere vorhanden sind, deren Resultierenden) ist. Er bringt gegenwärtig eine grössere Anzahl von neuen Beispielen heran, die jenen Satz bestätigen. *W. O.*

---

47. Darstellungs- und Bildungswärme der Mononatriumverbindungen des Resorcins und des Hydrochinons von de Forcrand (C. r. **114**, 1370—1373. 1892). Die Lösungswärme ist für die *m*-Verbindung 88 *K*, für die *p*-Verbindung

70 *K*. Resorcin löst sich in Wasser mit — 38 *K*, Hydrochinon mit — 44 *K*, die Neutralisationswärmen in verdünnter Lösung (2 *l*) betragen 82 und 75 *K*. *W. O.*

---

48. Thermochemische Untersuchung des Guanidins, seiner Salze und des Nitroguanidins von C. Matignon (C. r. **114**, 1432—1434. 1892). Die Verbrennungswärme des Guanidinnitrats ist 2078 *K*. Guanidinsulfat löst sich mit — 67·5 *K* in Wasser. Die Zersetzung der Lösung mit Baryt giebt 58 *K* (für zwei Äquivalente), die Neutralisationswärme mit Salpetersäure beträgt 141 *K* für ein Äquivalent. Guanidin löst sich in Wasser mit 12·5 *K*. Die Bildungswärme des Guanidins berechnet sich darnach zu 192 *K*. Guanidinnitrat entwickelt mit einem zweiten Äquivalent Salpetersäure keine Wärme.

Nitroguanidin giebt die Verbrennungswärme 2103 *K* bei konstantem Druck, was zur Bildungswärme 220 *K* führt. *W. O.*

---

49. Untersuchungen über die Dinatriumderivate der drei Dioxybenzole von de Forcrand (C. r. **114**, 1434—1437. 1892). Die Lösungswärmen der drei Verbindungen sind: $o = 121$ *K*; $m = 205$ *K*, $p = 207$ *K*.

Die Neutralisation der Mononatriumverbindungen mit einem weiteren Äquivalent Natron giebt

$o = 15$ *K*, $m = 71$ *K*, $p = 62$ *K*. *W. O.*

---

50. Über die normale Brenzweinsäure oder Glutarsäure von G. Massol (C. r. **114**, 1437—1438. 1892). Lösungswärme der Glutarsäure — 54 *K*, des sauren Kaliumsalzes — 44 *K*, Neutralisation mit einem Äq. Kali 137 *K*, mit dem zweiten 126·5 *K*. Lösungswärme des neutralen Kaliumsalzes + 46 *K*. Durch den Vergleich mit früheren Bestimmungen gelangt der Verf. zu dem Schluss, dass die Bildungswärmen der festen Salze der normalen zweibasischen Säuren kleiner sind, als die der isomeren nicht normalen. *W. O.*

---

51. Untersuchung über die Zersetzung der Diazokörper von J. Hausser und P. Th. Müller (C. r. **114**, 1438—1441. 1892). In ihren früheren Untersuchungen (**9**, 758) fanden die Verf., dass die verschiedenen Diazoverbindungen sich bei ihrer Zersetzung verschieden verhalten, einige zeigen den Reaktionsverlauf erster Ordnung, andere kompliziertere Formen. Bei der Untersuchung der typischen Verbindung, des Diazobenzolsulfats, entstanden Unregelmässigkeiten, wenn die Konzentration höher als 1 : 1000 Mol. war. Das entstehende Phenol hat einen Einfluss auf die Geschwindigkeit, indem es die Reaktion verlangsamt; einen ähnlichen Einfluss üben verschiedene andere Benzolderivate aus. Geprüft wurden Benzoësäure, Phenylsulfonsäure, Benzaldehyd. Fettkörper zeigen keinen Einfluss.

Es wurde jetzt der Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach der Formel erster Ordnung berechnet und um ihn unabhängig von den Nebenwirkungen zu haben, für $x = 0$ extrapoliert (wie der Ref. es in einem ähnlichen Falle schon 1886 gethan hat), wobei es sich ergab, dass die Geschwindigkeitskonstante zwischen 3 und 50 Mol. auf 10000 Mol. Wasser unabhängig von der Konzentration ist. *W. O.*

---

52. **Untersuchungen über die Natriumverbindungen des Pyrogallols** von de Forcrand (C. r. **115**, 46—48. 1892). Die Lösungswärme der Mono-, Di- und Trinatriumverbindung sind 31 *K*, 112 *K* und 184 *K*, doch waren die Stoffe alkoholhaltig. Auf anderem Wege dargestelltes reines Trinatriumpyrogallol gab die Lösungswärme 227 *K*, wodurch die anderen Zahlen auf 45 *K* und 132 *K* korrigiert werden können. *W. O.*

53. **Über die spezifische und die latente Wärme des Aluminiums** von J. Pionchon (C. r. **115**, 162—164. 1892). Die totale Wärme, welche von 0° bis 1° dem Aluminium zuzuführen ist, beträgt bis 580°

$$q_t = 0{\cdot}393\,t - \frac{291{\cdot}86\,t}{1517{\cdot}8 + t},$$

von 630° bis 800°

$$q_t = 0{\cdot}308\,t - 46{\cdot}9\,t.$$

Die Kurve der Wärmemenge steigt regelmässig bis 580°, erhebt sich dort schneller und ist zwischen 623° und 628° fast vertikal. Gleichzeitig wird das Aluminium so bröcklich, wie feuchter Sand. Der Schmelzpunkt liegt bei 625°; die Schmelzwärme ist ungewöhnlich gross, 80 cal, also gleich der des Wassers. *W. O.*

54. **Über das Prinzip der grössten Arbeit** von H. Le Chatelier (C. r. **115**, 167—168. 1892). Der Verf. betont, dass das Prinzip von Berthelot mit den Folgerungen der Thermodynamik allerdings im Widerspruch stehe, dass aber die „nutzbare Energie" der Thermodynamik, welche für die Reaktionen massgebend ist, im allgemeinen nicht bestimmbar erscheint, während die von Berthelot (fälschlicherweise) benutzte einfache Energiedifferenz den Vorteil leichter Messbarkeit habe. Die Thermodynamik giebt für das Problem $L - ST > 0$, während das Prinzip von Berthelot verlangt $L > 0$. Man kann die Entropie S eliminieren und erhält die Formel $\int_{T_0}^{T} \frac{L\,dT}{T^2} > 0$; hier ist T_0 die Temperatur, wo bei dem gegebenen Druck das System stabil (nicht umwandlungsfähig) ist, doch ist im allgemeinen T_0 ebenso unbekannt.

Es wird im allgemeinen das Berthelotsche Prinzip um so mehr Anwendung finden, je grösser L, die Reaktionswärme, ist. *W. O.*

55. **Über die Bildungswärme der Permolybdänsäure und ihrer Salze** von E. Péchard (C. r. **115**, 227—229. 1892). Molybdänsäure löst sich in $2\,NaOHAq$ mit 242 *K*, in Kali mit 240 *K*. Schwefelsäure wirkt auf die Lösung mit 69 *K*, weil nicht alle Säure gefüllt ist; die vollständige Füllung würde 75 *K* geben. Ein Äquivalent Schwefelsäure giebt 43 *K*, wobei sich saures Molybdat bildet; die Schwefelsäure verdrängt die Molybdänsäure fast ganz.

Setzt man zu dieser sauren Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxyd, so bildet sich Übermolybdänsäure unter Entwicklung von 54 *K*. Somit würde die direkte Oxydation der Molybdänsäure durch freien Sauerstoff — 162 *K* entwickeln.

Die Neutralisationswärme der (einbasischen) Permolybdänsäure ist gleich 112 *K* für Natron, 111 *K* für Kali gefunden worden. *W. O.*

56. Über das Verwittern des Kupfersulfats und einiger anderen Metallsulfate von H. Baubigny und E. Péchard (C. r. **115,** 171—173. 1892). Wenn Kupfersulfat aus streng neutraler Lösung (gegen Methylorange) krystallisiert ist, so verwittern die Krystalle sehr viel langsamer, als solche aus saurer Lösung, und zwar nimmt die Unbeständigkeit mit dem Säureüberschuss zu. Andere Sulfate, wie die des Kobalts und Zinks, verhalten sich ähnlich; Doppelsulfate sind dagegen ziemlich unempfindlich in dieser Hinsicht. *W. O.*

---

57. Über das Gesetz von Stokes. Seine Bestätigung und Erklärung von G. Salet (C. r. **115,** 283—284. 1892). Der Verf. beschreibt zunächst eine Anordnung, durch welche er das Gesetz von Stokes, dass die Fluorescenzstrahlen stets langsamer schwingen, als die erregenden, bestätigt hat. Ferner weist er darauf hin, dass, wenn ein fluoreszierender Körper lange Wellen in kurze verwandeln könnte, diese einer höheren Temperatur entsprechen würden, und somit z. B. chemische Dissociationen mit höherer Zerlegungstemperatur hervorbringen könnten, als die ursprünglichen Strahlen, was dem zweiten Hauptsatze widersprechen würde.

(Die Überlegung ist beachtenswert, jedoch nicht vollständig. Es widerspricht keineswegs dem zweiten Hauptsatze, wenn auf Kosten einer absinkenden grösseren Wärmemenge von niederer Temperatur eine kleine Wärmemenge von höherer Temperatur erzeugt wird. Ein solcher Fall wäre also noch besonders auszuschliessen, um den Beweis vollständig zu machen. Ref.) *W. O.*

---

58. Über die genaue Bestimmung der kritischen Dichte von E. Mathias (C. r. **115,** 35—38. 1892). Trägt man die Dichte eines Stoffes im flüssigen und gasförmigen Zustande gegen die Temperatur in ein Koordinatensystem, so erhält man eine Art parabolischer Kurve, deren Durchmesser geradlinig ist. Es ist mit anderen Worten der Mittelwert beider Dichten eine lineare Funktion der Temperatur. Daher kann man leicht, wenn die kritische Temperatur bekannt ist, die Dichte für dieselbe bestimmen, da sie gleich dem fraglichen Mittelwert für diese Temperatur ist.

Der Verf. hat die Untersuchungen von S. Young benutzt (**9,** 520), um die Richtigkeit dieser Beziehungen zu prüfen, und gelangt zu einer fast absoluten Bestätigung des Gesetzes der geraden Linie. Die auf diese Weise bestimmten Werte der kritischen Dichte weichen aber zum Teil bis 20 Prozent von den direkt beobachteten (die sehr schwierig zu ermitteln sind) ab.

Die drei ersten Alkohole haben beinahe genau dieselbe kritische Dichte 0·2785, und ihre Geraden haben denselben Neigungswinkel.

Der Verf. hat früher angegeben, dass die kritische Dichte nahezu ein Drittel der grössten Dichte im Flüssigkeitszustande ist. Die erlangten Zahlen bestätigen diesen Satz recht gut. *W. O.*

Bücherschau.

Introduction à la mécanique chimique par P. Duhem. VII und 177 S. Gand, A. Hoste. 1893.

Dieses Buch des überaus fruchtbaren Gelehrten ist in mehrfacher Beziehung bemerkenswert. Es enthält zunächst eine am Faden der Geschichte dargestellte Entwicklung der Anschauungen von der chemischen Verwandtschaft. Der Geist dieser Darstellung geht am besten aus den Schlussworten des Verfassers hervor:

„Diese (heutige) Theorie erscheint uns als das Ergebnis langer Arbeit, als die Synthese der von einer grossen Anzahl von Denkern geschaffenen Ideen; Lavoisier und Laplace, Clausius, H. Sainte-Claire Deville, Horstmann, Gibbs, Moutier, van't Hoff und eine Menge Anderer, welche anzuführen zu weitläufig wäre, haben durch ihre theoretischen Spekulationen wie durch ihre experimentellen Untersuchungen zur Errichtung dieser Synthese beigetragen; jeder von ihnen hat einen der Teile geschaffen, aus denen sie besteht.

Es wäre aber ungerecht, neben denen, welche die gegenwärtige chemische Mechanik entwickelt haben, die Namen derer zu vergessen, welche die heute verlassenen Theorien geschaffen haben; die von ihnen konstruierten Systeme sind jetzt zerstört, aber das gegenwärtige Gebäude ist zum grossen Teile aus ihren Trümmern errichtet. . . . .

Die Entwicklungsgeschichte der Physik lehrt uns, dass eine Theorie sehr anspruchsvoll wäre, wenn sie als definitiv betrachtet werden wollte; wir sahen die Theorien nur sich erheben, um wieder unterdrückt zu werden. Aber eine Theorie, welche mit dem aufrichtigen Wunsche, zur Wahrheit zu gelangen, entwickelt worden ist, verschwindet niemals vollständig; unter ihren Trümmern finden sich stets Materialien, welche zum Aufbau eines vollkommeneren und haltbareren Gebäudes dienen können. Nur die Anstrengungen einer eigensinnigen Eitelkeit zur Aufrechterhaltung einer schwankenden Theorie gegen die Angriffe der Vernunft und der Erfahrung erscheinen uns unfruchtbar und gefährlich, denn sie dienen nicht dem Fortschritt der Wissenschaft, sondern hindern ihn. . . .

Selten genügte der Widerspruch der Erfahrung, um die Wissenschaft von einer irrtümlichen Theorie zu befreien; ihre Verteidiger finden immer ein Schlupfloch, um die Thatsachen, die sie des Irrtums überführen, zu verdrehen, indem sie sie zu erklären vorgeben; die Eigenliebe des Erfinders, die hartnäckige Anhänglichkeit an alte Vorstellungen, die übertriebene Verehrung der Autorität tragen viel zu diesen wenig logischen Wendungen bei; hauptsächlich muss man sie aber dem Bedürfnis des menschlichen Geistes zuschreiben, die beobachteten Thatsachen so gut es geht um irgendwelche Ideen zu ordnen. Hat er auf diese Weise ein System gebildet, so hält er es so lange aufrecht trotz des Widerspruches der Thatsachen, bis eine vollkommenere Theorie, welche eine grössere Anzahl von Erfahrungsdaten in befriedigender Weisse umfasst, ihm vorgelegt wird. Aus der Wissenschaft lässt sich eine falsche Idee durch den blossen Nachweis ihrer Unrichtigkeit nicht vertreiben; dazu ist ausserdem erforderlich, dass zu ihrem Ersatz die richtige Idee geschaffen wird.“

Der Inhalt des Buches ist, wie erwähnt, zum grossen Teil historisch. Von Newtons Äusserungen in den „Opticks“ über chemische Vorgänge geht der Verf. durch

die Arbeiten Berthollets und Lavoisiers, (die er, wie mir scheint, mit Unrecht an die Stelle von Hess zu Begründern des ersten Hauptsatzes in der Thermochemie machen will) zur Aufstellung des Energieprinzipes über. Die thermochemischen Arbeiten von Favre und Silbermann sowie die älteren Forschungen Thomsens werden, letztere mit hoher Anerkennung, erwähnt. Ein Kapitel wird dem „Prinzip der grössten Arbeit" gewidmet, wobei Thomsen in jeder Beziehung die Priorität gegenüber Berthelot zuerkannt wird. Letzterer wird sehr scharf kritisiert. Indem der Verf. die Anwendung der „fremden Energien" zur „Erklärung" der dem dritten Prinzip entgegenstossenden Thatsachen erörtert, und betont, dass auch die Wärme zu diesen gerechnet wird, macht er folgende Bemerkung:

„Wenn die Zufuhr von Wärme eine Operation ist, bei welcher eine fremde Energie wirkt, so lässt sich das dritte Prinzip der Thermochemie: Jede Reaktion, welche ohne Hilfe einer fremden Energie sich vollzieht, entwickelt Wärme in folgendes umformen:

Jede Reaktion, welche Wärme nicht absorbiert, entwickelt Wärme.

„Um dem Griff der Erfahrung zu entfliehen, hat das dritte Prinzip eine Menge von Gestalten angenommen; um aber nicht durch die strenge Logik Sainte-Claire Devilles erwürgt zu werden, sah es sich gezwungen, sich in eine lächerliche Tautologie zu verflüchtigen."

Nachdem in der ersten Hälfte der Schrift die älteren, unhaltbaren Theorien behandelt worden sind, geht der Verf. zu der Darstellung der erfolgreicheren über. Die kinetischen Anschauungen werden kurz behandelt und dann die thermodynamische oder besser energetische Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände entwickelt; auch die Voltasche Kette erfährt angemessene Berücksichtigung. Mit den Darlegungen dieses Teils kann sich der Ref. vollkommen einverstanden erklären. Dieselben halten sich im übrigen an allgemeine Verhältnisse; die neuern Theorien der Lösungen und der elektrolytischen Dissociation werden nicht berücksichtigt.

Wie aus dem Mitgeteilten hervorgeht, haben wir es mit einem Buche zu thun, welches eine sehr bemerkenswerte Selbständigkeit des Verf. namentlich den in seinem Vaterlande üblichen Anschauungen und Autoritäten gegenüber erkennen lässt. In der historischen Form der Darstellung ist der Ref. erfreut, den Verf. auf den gleichen Wegen zu finden, die ihm seit bald einem Jahrzehnt als die förderlichsten für den Zweck der Lehre und Überzeugung erschienen sind. Das neue Werk von Duhem ist sicher ein interessantes Buch in mehr als einer Hinsicht.

W. O.

Autoren-Register zu Band IX und X.

R bedeutet Referat.

Sach-Register zu Band IX und X.

Berichtigung.

In dem Aufsatze von J. W. Retgers, Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. VI (Bd. IX, Heft 4) ist zu lesen:

Seite 397, Zeile 7 v. u.: Kupferoxydammoniak statt Kupferoxydammonium.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN,
VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

X. BAND. 6. HEFT.

MIT DEM BILDNIS VON JEREMIAS BENJAMIN RICHTER UND 5 FIGUREN IM TEXT,
NEBST TITEL, INHALT UND REGISTER ZUM IX. UND X. BANDE.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1892.

Ausgegeben am 23. Dezember 1892.